Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

162. BAND, 1. HEFT

MIT 31 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 24. MAI 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 162 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Paleček, E., Neue Methode der Analyse der Stoffe in kolloiden Gelen. Mit 14 Textabbildungen 1

Ruf, E., Photometrische Bestimmung von Zinn mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin und ihre Anwendung zur Ermittlung des nicht als 4-Oxyd vorliegenden Zinnanteils in Zinnoxyd. Mit 6 Textabbildungen 9

Bankmann, E., und H. Specker, Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit organischen Lösungsmitteln. Mit 9 Textabbildungen . . . 18

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part IX. 28

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, Studies in Bivalent Chromium Salts. Part V. Estimation of Potassium Chromate, Potassium Persulphate, Potassium Periodate, Ferric Iron, Sodium Peroxide, and Hydrogen Peroxide, by the Oxidation of Leuco-Methylene Blue 31

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, Studies in Bivalent Chromium Salts. Part VI. Estimation of Mercury, Antimony, Bismuth, Gold, Platinum, Selenium and Tellurium in the Elementary Form, after Reduction with Chromous Sulphate . . 33

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

162. BAND

MIT 94 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 162. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Bankmann, E., und H. Specker, Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit organischen Lösungsmitteln. Mit 9 Textabbildungen 18

Blasius, E., und W. Göttling, Ein Kationentrennungsgang auf papierchromatographischer Grundlage. Mit 1 Textabbildung 423

Bode, H., und H. Fabian, Organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel in der Flammenphotometrie. Die Bestimmung des Kupfers nach Extraktion als Innerkomplexverbindung. Mit 1 Textabbildung 328

Bonauguri, E., und G. C. Bernardi, Über die thermische Analyse von organischen Verbindungen und die Anwendung dieser Analysenmethode bei Isomeren-Systemen. Mit 9 Textabbildungen 241

Bose, J. C., K. Srinivasulu, and Bh. S. V. Raghava Rao, Gossypin—A Colorimetric Reagent for Beryllium. With 2 Figures in the text 93

Düsing, W., und H. Kunze, Bestimmung von Barium und Strontium in Verdampfungsprodukten von Oxydkathoden durch Papierchromatographie. Mit 11 Textabbildungen 345

Eckert, G., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 6. Mitteilung. Die Bestimmung des Siliciums 408

Erdey, L., und L. Káplár, Maßanalytische Ascorbinsäurebestimmungen mit Variaminblau als Indicator 180

Feldheim, W., und M. Czerny, Zum papierchromatographischen Verhalten einiger Abbauprodukte des Vitamins C 193

Fritze, E. R., und H. Zahn, Ein absolutcolorimetrisches Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von O-DNP-Tyrosin und ε-N-DNP-Lysin. Mit 2 Textabbildungen 414

Hahn-Weinheimer, P., Zur Bestimmung von Edelmetallspuren in Gesteinen. Mit 1 Textabbildung 161

Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty, 2-Mercapto-benzothiazole as an Analytical Reagent. Estimation of Palladium. With 1 Figure in the text . . 96

Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty, 2-Mercapto-benzimidazole as an Analytical Reagent. Estimation of Palladium. With 1 Figure in the text . 101

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Gravimetric Determination of Thorium and Zirconium. Quinaldinic Acid as a Reagent 262

Morvay, J., J. Császár und M. Almásy, Über die Reaktion des Adrenalins mit Dikalium-Quecksilber(II)-tetrarhodanid. Identifizierung des entstehenden Adrenochroms auf spektroskopischem und papierchromatographischem Wege. Mit 2 Textabbildungen 187

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part IX. 28

Neeb, K. H., und W. Gebauhr, Flammenphotometrische Bestimmung geringer Kaliummengen in Natrium und seinen Verbindungen nach Anreicherung mittels Tetraphenylborammonium. Mit 3 Textabbildungen 167

Paleček, E., Neue Methode der Analyse der Stoffe in kolloiden Gelen. Mit 14 Textabbildungen 1

Pilz, W., Die analytische Verwendung von Eisen(III)-Hydroxamaten. I. Mitteilung. Allgemeine Reaktionsbedingungen in wäßriger Lösung. Mit 4 Textabbildungen 81

Seite

Reuter, B., und J. Siewert, Ein genaues und schnelles Verfahren zur kombinierten direkten Bestimmung der Oxydationsstufe des Vanadins und des Vanadingehalts von Metall-Vanadin-Sauerstoffverbindungen 175

Ruf, E., Photometrische Bestimmung von Zinn mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin und ihre Anwendung zur Ermittlung des nicht als 4-Oxyd vorliegenden Zinnanteils in Zinnoxyd. Mit 6 Textabbildungen 9

Schuhknecht, W., und H. Schinkel, Beitrag zur Deutung von Verdampfungs-, Zersetzungs- und Anregungsvorgängen in Flammen. Der Einfluß von Aluminium, Kieselsäure und Phosphorsäure auf die flammenphotometrische Erdalkalibestimmung. Mit 1 Textabbildung 266

Sharma, N. N., Cerate-Chromate Oxidimetry, Part III 321

Singh, B., Guru Prasad Kashyap and S. S. Sahota, Iodine Monochloride as Volumetric Reagent. I. Determinations by Mercuric Chloride Method . . 357

Singh, B., S. S. Sahota and I. Singh, Potassium Persulphate as Volumetric Reagent. Determination of Organic Derivatives of Hydrazine 256

Singh, B., and S. Singh, Sodium Hypochlorite as Volumetric Reagent. II. Indirect Determination of Oxidising Agents 325

Skoda, W., und J. Schurz, Stickstoffbestimmung in Hochpolymeren . . . 259

Szekeres, L., M. Rády und E. Kardos, Bemerkungen zur Bestimmung von Jodat- und Perjodationen nebeneinander 430

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, Studies in Bivalent Chromium Salts. Part V. Estimation of Potassium Chromate, Potassium Persulphate, Potassium Periodate, Ferric Iron, Sodium Peroxide, and Hydrogen Peroxide, by the Oxidation of Leuco-Methylene Blue 31

Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra, Studies in Bivalent Chromium Salts. Part VI. Estimation of Mercury, Antimony, Bismuth, Gold, Platinum, Selenium and Tellurium in the Elementary Form, after Reduction with Chromous Sulphate 33

Ulmann, M., und S. Augustat, Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Amylose in Stärke nach der „Blauwert"-Methode unter Verwendung des Universalcolorimeters von B. Lange. Mit 1 Textabbildung 337

Vebersík, V., und K. Horová, Trennung des Radiums von Radium D, Radium E und Polonium durch Äthylendiamintetraacetat 401

Vietti-Michelina, M., Chromatographische Trennung des m-Aminophenols von Natrium-p-Aminosalicylat 116

Wagner, F., Photometrische Bestimmung kleinster CN^-- und SCN^--Gehalte in Abwässern der Erdölverarbeitung. Mit 7 Textabbildungen 106

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (K. Schmeiser; C. Phillips; E. Lederer und M. Lederer; H. G. Cassidy; G. Charlot und D. Bézier; G. Charlot und D. Bézier) 38

Spektralanalyse (H. Svejda) 40

Einfluß der Änderung der Brennerhöhe in Flammenphotometern (I. May, H. Kramer und E. L. Curtis) 40

Röntgenspektrometrie (J. E. Fagel jr., E. W. Balis und L. B. Bronk) 40

Röntgenstrahl-Mikroskopie (S. Yamaguchi; Cosslett und Nixon) 41

Automatische spektralphotometrische Titration (H. V. Malmstadt und D. A. Vassallo; H. V. Malmstadt und E. R. Fett) 41

IR-Analyse kleinster Mengen fester Substanzen (J. J. Kirkland) 41

Gaschromatographie (N. H. Ray; T. Fukuda; R. Maurel; S. A. Ryce, P. Kebarle und W. A. Bryce) 42

Kontinuierliche Gasanalyse (G.-M. Schwab und O. Neuwirth; E. H. Riesenfeld) 42

Seite

Papierchromatographie (R. A. Guedes de Carvalho; C. Kowala; J. Kellen; R. Mokolajewycz; R. Audran und G. Reutenauer; A. Grüne). Mit 1 Textabbildung 43

Elektrophorese (H. K. Mitchell und L. A. Herzenberg; J. Porath; L. O. Butler, D. W. F. James und J. D. Treherne; J. S. L. Philpot; H. Svensson; L. O. Butler und A. M. Stewart; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; A. K. Majumdar, H. G. Mukherjee und M. M. Chakrabartty; H. G. Mukerjee; R. Crawford und J. T. Edward; D. Gross; D. Gross; F. Segovia García) 45

Elektrochromatographie (L. Cavallaro, C. Bighi und G. Trabanelli; E. L. Durrum) 49

Gradient-Elution von Ionenaustauschern (H. Schwab, W. Rieman III und Ph. A. Vaughan) 49

Systematische Untersuchungen über die Elektroanalyse bei kontrolliertem Elektrodenpotential (M. Tanaka) 50

Bestimmung von Diffusionskoeffizienten an rotierenden Mikroelektroden (E. R. Nightingale jr., H. A. Laitinen und I. M. Kolthoff). Mit 1 Textabbildung 50

Voltammetrie (I. M. Kolthoff und E. R. Nightingale jr.) 51

Coulometrische Titration (N. H. Furman und A. J. Fenton jr.; N. Bett, W. Nock und C. Morris; J. S. Parsons, W. Seaman und R. M. Amick) . . 51

Polarographie (D. C. Munro; C. Schejtanow; Ph. J. Elving und A. F. Krivis; W. Hubicki; W. Hubicki und J. Matysik; W. Hubicki und Z. Zychiewicz; J. Čihalík und J. Šimek; J. Čihalík, J. Šimek und J. Ružička; K. Györbiró und L. Poós; J. Proszt und K. Györbiró) 52

Literatur (I. M. Kolthoff, R. Belcher, V. A. Stenger und G. Matsuyama; W. Jost; C. N. Hinshelwood; G. Natta; G. T. Seaborg; R. G. W. Norrish; R. M. Barber; S. R. de Groot; C. Ouellet; H. Haraldsen; E. Wiberg; A. G. Maddock; L. Brewer; H. Nowotny und A. Wittmann; V. Prelog; P. D. Bartlett; G. Wittig; T. Nozoe; L. Marion; A. Terenin; Committee on Colorimetry, Optical Society of America; W. Wittenberger; W. Wittenberger; J. Duclaux) 197

Gesamter Fehler chemisch-analytischer Messungen (R. H. Matthias) 199

Massenspektrometrie (C. E. Davis, R. H. Hunt und M. J. O'Neal jr., J. B. Capindale und D. H. Tomlin; Clusius und Rechnitz; G. F. Crable und N. F. Kerr; P. Goris, W. E. Duffy und F. H. Tingey; M. W. Echo und T. D. Morgan; P. Goris, W. E. Duffy und F. H. Tingey) 200

Messung der absoluten Zerfallsrate weicher Betastrahler (W. F. Libby; A. D. Suttle jr. und W. F. Libby) 201

Anwendbarkeit radioaktiver Isotope für die Analyse von Salzgemischen (B. F. Fursenko) 202

Radiometrische Analyse von Silber und Jod sowie von Aluminium und anderen hydrolierbaren Ionen mit Jod-131 als Leitisotop (B. C. Purkayastha und V. R. Pai Verneker) 202

Scintillationszähler (W. Seaman; W. J. MacIntyre und J. H. Christie) . . . 202

Porositätsbestimmung (G. L. Clark und C. H. Liu) 203

Bestimmung von Verunreinigungen durch Aufnahme der Schmelz- und Erstarrungskurven (E. F. G. Herington) 203

Verwendung von Thiosalzen in der Analyse (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria) 204

Bromatometrische Messungen (L. Szekeres, E. Sugár und E. F. Papp; L. Szekeres, E. Sugár und É. Pap) 205

Grundlagen der photometrischen Jodometrie (C. Herbo und J. Sigalla) . . . 205

Reaktionsgeschwindigkeiten bei der analytischen Bestimmung einiger anorganischer Peroxyde und Superoxyde (S. H. Cohen und J. L. Margrave; P. George) 206

Seite

Literatur (G. Charlot; W. Wagner, C. J. Hull und G. E. Markle; P. W. Mullen; H. T. S. Britton) 280
Entwicklung der photometrischen Analyse anorganischer Kationen (J. H. Yoe) 281
IR-Analyse im Dampfzustand (R. A. Friedel und J. A. Queiser) 282
Säulenchromatographie (H. J. Cahnmann) 282
Gaschromatographie (A. I. Keulemans, A. Kwantes und P. Zaal; C. M. Drew und J. R. McNesby; D. H. Szulczewski und T. Higuchi; J. Nowakowska, E. H. Melvin und R. Wiebe; R. U. Lemieux und E. von Rudloff 283
Papierchromatographie (K. H. Schröder; A. J. Ultee jr. und J. Hartel; I. Vavruch und M. Hejtmánek; I. Vavruch, M. Hejtmánek und J. Bouzková) 284
Leitfähigkeit von an Filtrierpapier adsorbierten Lösungen (R. Crawford und J. T. Edward) 285
Polarographie (I. V. Pjatnizkij; J. Heyrovský) 286
Square-Wave-Titrimetrie (H. A. Laitinen und L. C. Hall; U. F. Franck) . . 286
Verwendung von Anionenaustauschern in der analytischen Chemie (K. Liška und L. Klír; K. Liška und L. Klír; J. Martínek und V. Hovorka; K. Liška und L. Klír) 287
Einfache Photometer im infraroten und ultravioletten Spektralbereich (A. Berton) 288
Mikroebulliometer zur Molekulargewichtsbestimmung (M. Dimbat und F H. Stross; R. U. Bonnar, M. Dimbat und F. H. Stross) 288
Fluorimeter zur Uranbestimmung (J. T. Byrne) 288
Automatische Lösungsmittelextraktionsapparatur zur Abtrennung des Urans von Fe, Cu, Ni und Zn für die Analyse des Urans (C. A. Kienberger) . . . 289
Spektralanalyse (A. J. Frisque; J. H. Oldfield und E. A. R. Ferm; M. Mutaguchi und K. Yasuda; O. Mirone) 360
Röntgen-Emissionspsektralanalyse (R. Bock und M. Herrmann) 362
Röntgen-Kristallstrukturanalyse (W. Hoppe) 362
Infrarotspektroskopie (G. Salomon; J. A. Perry und G. H. Bain) 362
Spektrophotometrische Nomenklatur (F. Capitán-García) 363
Chromatographie zur Trennung und Identifizierung organischer Säuren (J. Asselineau) 364
Aussalzchromatographie der Amine (R. Sargent und W. Rieman III; M. Mason und L. C. Wegienka; L. Hagdahl und A. Tiselius) 364
Säulenchromatographie (W. Hückel und W. Hornung) 365
Gaschromatographie (R. S. Gohlke; R. K. Beerthuis; E. Bayer, K.-H. Reuther und F. Born; E. Fischer; A. Liberti; A. Liberti, F. Lepri, L. Ciavatta und G. P. Cartoni; W. Oelsen, H. Haase und G. Graue; S. Sunner, K. J. Karrman und V. Sundén). Mit 1 Textabbildung 365
Papierchromatographie (K. Schwarz und A. A. Bitancourt; Y. Osawa; Y. Chiba und I. Noguchi; L. Levenbook; J. A. Thoma und D. French) . 367
Potentiometrie (H. B. van der Heijde; H. B. van der Heijde und E. A. M. F. Dahmen; H. B. van der Heijde) 373
Polarographie (Ch. K. Mann; J. Proszt und J. Kis; W. Kemula; C. T. R. Wilson; R. Kalvoda). Mit 3 Textabbildungen 369
Identifizierung von Uranspaltprodukten (H. Götte und D. Pätze) 372
Untersuchung von Quellen natürlicher Radioaktivität (J. N. Rosholt jr.) . . . 372
Borbestimmungen in Reaktormaterial (T. Nowicka-Jankowska und H. Szyszko; J. T. Hatcher und L. V. Wilcox) 373
Anwendung von Komplexonen (L. Domange) 373
Neuer Indicator für Neutralisationsanalysen (B. Sen, E. W. Berg und Ph. W. West) 373
Verwendung von Propionsäure als Lösungsmittel an Stelle von Eisessig bei alkalimetrischen Titrationen in wasserfreiem Medium (C. Hennart und E. Merlin) 374
Tüpfelnachweis von rhodaninbildenden Verbindungen (F. Feigl und V. Gentil) 374

Seite
Extraktionsmittel für Säuren (F. L. Moore) 375
Prüfung auf Anionen in der qualitativen Analyse (S. Arribas-Jimeno) 375
Schema zur qualitativen Analyse der Anionen (I. K. Taimni und M. Lal) . . . 375
Möglichkeiten der Automatisierung bei der Betriebsanalyse (H. Fuhrmann) . . 376

II. Analyse anorganischer Stoffe

Papierchromatographisches Verhalten der Hexachloroantimonsäure (N. Matsuura und S. Tomura) 55
Wismut (M. B. Ščigol; H. Khalifa; M. Bobtelsky und R. Rafailoff; M. Bobtelsky) 55
Anwendung der Axcorbinsäure bei der amperometrischen Titration von Vanadium (V) und Cer(IV) in Gegenwart anderer Elemente (Z. A. Gallaj, V. G. Tipcova und V. M. Peškova) 56
Trennung von Hiob und Tantal (A. K. Majumdar und J. B. Ray Chowdhury) 57
Bestimmung von Tantal in Anwesenheit von Niob (R. W. Moshier und J. E. Schwarberg; S. Ch. Shome) 57
Bestimmung von elementarem Schwefel (M. J. Maurice; N. G. Heatley und E. J. Page) 58
Drei Bestimmungsmethoden von kolloidem Schwefel (M. J. Maurice) 58
Bestimmung von Sulfiden (M. Kiboku) 59
Indirekte amperometrische Sulfatbestimmung (V. Tenkovcev; B. Warshowsky, T. E. Shook und E. J. Schantz) 59
Selen (V. V. Pacuk) 60
Oxydimetrische Bestimmung von Chrom, Molybdän und Wolfram (M. Kiboku) 60
Photometrische Chromatbestimmung (F. Buscaróns und J. Artigas) 60
Wolfram (B. Breyer und S. Hacobian; B. Breyer und S. Hacobian; E. B. R. Prideaux und A. T. Ward) 61
Untersuchungen über Selenite des Uranyls und Thoriums (Je. I. Krylov und V. G. Čuchlancev) 61
Fluorid (H. M. Perry jr.; R. E. Shoup) 61
Chlorid, Bromid, Jodid (N. H. Farlow; N. H. Farlow; J. E. Barney II und R. J. Bertolacini; R. J. Bertolacini und J. E. Barney II; I. V. Tananajev und Ja. L. Kogan) 62
Mangan (A. S. Slavatinskij; J. J. Lingane und R. Karplus; C. O. Huber und I. Shain; J. J. Lingane und R. Karplus; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; W. V. Single) 64
Rhenium (H. Spitzy, R. J. Magee und C. L. Wilson; T. R. Andrew und C. H. Gentry) 66
Bestimmung von Neptunium-239 (W. S. Lyon) 66
Eisen (A. C. Titus und C. W. Sill; D. N. Hume und I. M. Kolthoff; W. R. Heumann und B. Belovic; J. Valcha; J. Valcha; J. H. Yoe und H. W. Sevank; J. H. Yoe und A. L. Jones) 67
Kobalt (Je. V. Sokolova, A. S. Pesis und N. I. Panova; V. P. Živopiscev; S. Wakamatsu) 68
Reaktion des Phthalimidoxims mit Nickel(II)-salzen (A. Okáč und J. Horák) 69
Literatur (P. Laffitte und H. Brusset; K. Hauffe) 117
Kupfer (A. K. Mukherji und A. K. Dey) 118
Magnesium (C. E. Bricker und G. H. Parker; F. Umland und W. Hoffmann) 118
Quecksilber und Kupfer (S. Takei) 119
Fluorimetrische Bestimmung von Aluminium mit Pontachrom-Blau-schwarz R (M. Ishibashi, T. Shigematsu und Y. Nishikawa) 119
Verhalten von Yttrium an einem Anionenaustauscher (N. Saito und T. Sekine) 120
Spektralanalytische Bestimmung kleinster Mengen von Samarium in Europium und von Neodym und Europium in Samarium (A. Brukl und K. Rossmanith; A. Gatterer und J. Junkes; V. A. Fassel und H. A. Wilhelm) . . . 120
Cer (H. L. Greenhaus, A. M. Feibush und L. Gordon; H. W. Kirby) . . . 120

Seite
Thallium (J. Bouten, F. Verbeek und J. Eeckhaut; J. J. Lingane) 121
Fluorimetrische Bestimmung von Zinn(IV) (Ch. F. Coyle und Ch. E. White) . . 122
Bestimmung von Ammoniumsalzen in sauren Lösungen, die noch Guanidinverbindungen enthalten (R. W. Williams, H. Stalcup und M. I. Fauth) . 122
Nachweis von Nitraten (L. S. Malowan) 123
Reaktion von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon mit Vanidin(V)-salzen (M. Bose) 123
Niob und Tantal (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; G. R. Waterbury und C. E. Bricker) 124
Sulfat (H. H. Bovee und R. J. Robinson; H. Tai und A. L. Underwood) . . 125
Erkennung von Selen (E. Sawicki) 125
Flammenphotometrische Chrombestimmung aus wäßrigen Lösungen (H. A. Bryan und J. A. Dean) 126
Molybdän (F. Bermejo-Martínez und A. Prieto Bouza; F. Bermejo-Martínez und A. Prieto Bouza; C. M. Johnson und T. M. Arkley; H. Khalifa und A. Farag) 126
Gravimetrische Bestimmung von Wolfram in Wolframatlösungen (A. Claeys) 127
Bestimmung von Protactinium-233 (F. L. Moore und S. A. Reynolds) 127
Trennung des Protactiniums von Thorium (K. Kimura, Y. Yokoyama, H. Sano und H. Mabuchi; K. Gleu) 128
Trennung des Urans von großen Mengen Eisen und Aluminium (H. M. Ockenden und J. K. Foreman; J. K. Foreman, C. J. Riley und T. D. Smith) . . 128
Bestimmung geringer Plutoniummengen (W. N. Carson jr., J. W. Vanderwater und H. S. Gile; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman) . 129
Volumetrische Fluorbestimmung mit Thoriumnitratlösung (J. A. Dean, M. H. Buehler und L. J. Hardin; M. L. Chepelevetskii; M. L. Nichols und B. H. Kindt; R. F. Goddu und D. N. Hume; T. S. Ma und J. Gwirtsman) 129
Bestimmung von Jodid und Jod (J. Majer und E. Tomásch) 130
Polarographische Bestimmung sehr kleiner Mengen Mangan in Gegenwart anderer Metalle (P. Sanz-Pedrero) 130
Eisen (J. de Oliveira Meditsch; P. Baily) 130
Nickel (R. S. Young; L. D. Brake, W. M. McNabb und J. F. Hazel; P. B. Sweetser und C. E. Bricker) 131
Bestimmung von Palladium mit 2-Mercaptobenzimidazol und 2-Mercaptobenzthiazol (A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty) 132
Gleichzeitige komplexometrische Bestimmung von Kupfer und Quecksilber (K. Ueno) 431
Nitronaphthylamine als Reagentien auf Quecksilber(II) und Cer(IV) (J. L. Garnett und L. C. Lock; H. H. Hodgson und D. E. Hathway) 431
Chromatographische Trennung der Seltenen Erden mit Äthylendiamintetraessigsäure (G. Brunisholz) 432
Einfluß von Schwefelsäure bei der Analyse geringer Mengen Germanium (H. Nishida) 432
Thorium (A. K. De; O. Menis, D. L. Manning und G. Goldstein) 432
Abwandlung der Molybdänblaumethode zur Bestimmung geringer Phosphormengen (T. Sudo, T. Hamakawa und M. Kubota) 434
Colorimetrische Bestimmung von Vanadium (H. Compaan) 434
Halbquantitative Bestimmung von Dithionit (T. P. Whaley und J. A. Gyan) 434
Volumetrische Bestimmung von Peroxydisulfat (Y. K. Gupta und S. Ghosh). 434
IR-Absorptionsspektren der Heteropolysäuren von Wolfram und Molybdän (N. E. Sharpless und J. S. Munday) 435
Empfindlicher Fluornachweis (H. Ballczo und H. Weisz; H. Weisz) 435
Bestimmung kleiner Chloratmengen in Gegenwart hoher Perchloratkonzentrationen (G. F. Smith und A. J. Veraguth) 436
Eisen (M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto, M. Tabushi und T. Kitagawa; Y. Uzumasa, M. Nishimura und T. Seo; D. G. Hill-Cottingham; K. Motojima und H. Hashitani) 436

Seite
Spektrophotometrische Rutheniumbestimmung mit 1,10-Phenanthrolin (Ch. V. Banks und J. W. O'Laughlin) 437
Spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Osmium (E. L. Steele und J. H. Yoe) 438

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Submikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen mit nur 50 μg Einwaage (R. Belcher, T. S. West und M. Williams; R. Belcher und M. K. Bhatty) 376
Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen (I. Sheft und J. J. Katz). Mit 1 Textabbildung 376
Bestimmung von Selen in organischen Substanzen (A. Kondo) 378
Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen (W. Seaman, H. C. Lawrence und H. C. Craig; H. K. Hughes und J. W. Wilczewski) . 378

2. Qualitative und quantitative Analyse

Literatur (J. G. Burr jr.) 132
Erhitzungskurven binärer Gemische von n-Alkanen (W. M. Mazee) 133
Gaschromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (D. M. Rosie und R. L. Grob) 133
Bestimmung von aliphatischen primären Aminoverbindungen (F. E. Critchfield und J. B. Johnson; C. D. Wagner, R. H. Brown und E. D. Peters) 133
Spezifischer Tüpfelnachweis für Nitromethan und Nitroäthan (F. Feigl und D. Goldstein) 134
Tüpfelnachweis für Nitromethan, Monochlor(brom)-Essigsäure, Dimethylsulfat, Jodmethan und Methylschwefelsäure (F. Feigl und D. Goldstein; F. Sachs und M. Craveri; L. R. Jones und J. A. Riddick) 135
Colorimetrie von Fettalkoholen (W. Weigel, W. Weigel) 135
Colorimetrische Bestimmung von Fettsäuren (W. Weigel; W. Weigel) . . . 136
Papierchromatographische Trennung der Fettsäuren C_2 bid C_6 (R. M. Manganelli und F. R. Brofazi; H. R. Roberts und W. Bucek) 137
Bestimmung der Lage der Doppelbindungen in einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren (A. T. James und J. Webb) 138
Papierchromatographische Trennung von Fettsäureaniliden (A. P. de Jonge und A. Verhage; D. M. Tennent, J. B. Whitla und K. Florey; A. P. de Jonge und A. Verhage) 139
Trennung des α-Glycerophosphates von seinem β-Isomeren (C. Urakami, H. Murahashi und Y. Kakutani) 140
Spezifische Tüpfelnachweise für einige organische Verbindungen (F. Feigl, J. R. Amaral und V. Gentil) 140
Bestimmung von Harnstoff und Methylolharnstoffen (N. Landqvist; G. W. Watt und J. H. Chrisp) 141
Trennung von Sarcosin und Methylamindiessigsäure (D. C. Cullum; A. Tiselius, B. Drake und L. Hagdahl) 142
Kohlenhydrate (M. G. Lambou; P. Godin; J. R. Helbert und K. D. Brown; J. R. Helbert und K. D. Brown; G. Machell; J. Henze; H. R. Roberts) 142
Bestimmung von Anthracen (T. Takeuchi und M. Furusawa) 144
Quantitative Bestimmung eines Gemisches aus 2-, 3- und 4-Nitro-1-chlorbenzol (N. Oi und K. Miyazaki; W. J. Youden; N. Oi und K. Miyazaki) 145
Argentometrische Bestimmung von Epoxyden (G. A. Stenmark; G. King) . . 145
Jodometrische Bestimmung von Gallusäure (E. O. Turgel) 145
Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler) 438
Submikrobestimmung von Alkoxylgruppen in organischen Verbindungen (R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; F. Vieböck und C. Brecher) Mit 1 Textabbildung 439
Bestimmung der Thionylgruppe in organischen Verbindungen (C. Hennart und E. Merlin) 439

Seite

Mikromethoden zur Dichte- und Molekulargewichtsbestimmung kleiner Proben von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (L. J. Sullivan, R. J. Fries, W. S. McClenahan und Ch. B. Willingham; A. F. Forziati, B. J. Mair und F. D. Rossini; M. R. Lipkin, I. W. Mills, C. C. Martin und W. T. Harvey) 440

Bestimmung oberflächenaktiver quartärer Salze und Basen (M. Doležil und J. Bulander; M. Doležil) 440

Colorimetrische Bestimmung von primären Aminen in aliphatischen Aminacetaten und Aminen von hohem Molgewicht (A. J. Milun; J. E. Jackson) 441

Jodometrische Bestimmung von Tetranitromethan in konzentrierter Salpetersäure (I. Sakamaki, H. Ishikawa und R. Nakamura) 441

Aldehyde, Ketone (S. Bose; G. Romijn; T. Urbański; E. L. Pippen, E. J. Eyring und M. Nonaka; L. D. Metcalfe und A. A. Schmitz; A. Girard und G. Sandulesco; J. B. Stenlake und W. D. Williams; B. Camber; M. H. Hashmi) 441

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur (K. Rauscher; A. Fincke; R. Lüde) 70

Spurenbestimmung von Zink in Lebensmitteln (A. C. Francis und A. J. Pilgrim; A. C. Francis) 71

Vitamine (K. Morgareidge; K. Morgareidge; J. Boldingh und J. R. Drost; D. B. Parrish; E. T. Gade und J. D. Kadlec; A. Maquinay und N. Brouhon; J. J. Lingane und O. L. Davis; S. Fowler und R. C. Kaye; L. H. McRoberts; E. W. Toepfer) 72

Literatur (H. Vogel) 146

Bestimmung der schwefligen Säuren in Lebens- und Arzneimitteln (J. Richter und L. Kny) 146

Vergleich verschiedener jodometrischer Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl (H. Schmidt; B. D. Sully) 147

Bestimmung von Seifen in raffinierten Pflanzenölen (H. Goff jr. und F. E. Blachly) 147

Formamid als Extraktionsmittel für Lactose und Maltose in Nahrungsmitteln zum Zwecke der Bestimmung ihres Wassergehaltes nach der Karl-Fischer-Methode (E. A. McComb) 148

Colorimetrische Bestimmung von Vanillin (N. S. Kapur, K. M. Narayanan, G. S. Bains und D. S. Bhatia) 148

Antioxydantien (L. C. Mitchell) 148

Colorimetrische Bestimmung von Chlortetracyclin in Nahrungsmittelzusätzen, Tierarzneimitteln und Futterkonservierungsmitteln (F. S. Chiccarelli, M. H. Woolford jr. und R. W. Trombitas) 149

Vitamine (F. J. Mulder, J. R. Roborgh, T. J. de Man, K. J. Keuning und K. H. Hanewald; M. Schmall und E. G. Wollish; R. P. Gvircman; M. O. Koršun) 149

Chromatographie von Flavonen an Polyamid (L. Hörhammer, H. Wagner und W. Leeb) 150

Isolierung und Identifizierung eines Flavondipentosides (L. Hörhammer, L. Endres, H. Wagner und F. Richthammer) 151

Identifizierung flüchtiger Schwefelverbindungen (G. P. Dateo, R. C. Clapp, D. A. M. MacKay, E. J. Hewitt und T. Hasselstrom) 445

Polarisationsoptischer Nachweis von Apfelmark in den Zubereitungen verschiedener Früchte (A. T. Czaja) 445

Bestimmung von Diphenyl und Thioharnstoff in Orangenschalen (F. Hoeke und H. Cats; R. B. Bruce und J. W. Howard; A. Kjaer und K. Rubinstein) 446

Schnelltest zur Bestimmung der Peroxydzahl (K. Täufel; K. Täufel und R. Serzisko; B. D. Sully; K. Täufel und H. Rothe; K. Täufel und R. Vogel) 447

Seite

Nachweis der Fette der Kokosfettgruppe in Milchschokoladen (A. Purr; J. Kleinert; W. Leithe und J. H. Heinz; A. Purr; A. Hettich) 447
Trockenmassebestimmung in flüssigen Milchprodukten (M. E. Schulz, H. Kay und G. Mrowetz) 449
Analytische Maßnahmen bei der Überwachung der Kondensmilch und Trockenmilch (H. Blöchliger) 449
Verbesserte chelatometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Milch (A. A. Abd-el-Raheem) 450
Bestimmung von löslichem Molkenprotein (W. K. Stone und A. H. Holmes) . 450
Bestimmung von Borsäure und Benzoesäure in Eiprodukten (M. E. Stas; M. E. Stas) 451
Nachweis von Phosphatzusätzen in Fleisch- und Wurstwaren (K. Gassner und G. Ender) 451
Chemisches Verfahren zur Histaminbestimmung in Thunfischkonserven (O. S. Sager und W. Horwitz) 452
Vitamine (K. Morgareidge; J. M. Wattenberg; J. Davídek und J. Fragner) 453
Bestimmung von Spuren von Äthylenoxyd an damit begasten Lebensmitteln wie roher Copra, Copramehl und Kokosnußöl (J. H. Benedict) 454

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kohle und Koks R. A. Mott und H. C. Wilkinson; A. Vita; E. A. Beet und R. Belcher; F. Vieböck) 74
Apparat zur differentiellen thermischen Analyse von Schmierfetten (D. B. Cox und J. F. McGlynn) 75
Ermittlung des Gehalts an Monoester, Diester und freiem Polyäthylenglykol in Polyäthylenglykol-Fettsäureestern (J. D. Malkemus und J. D. Swan; C. L. Ogg, W. L. Porter und C. O. Willits; W. W. Scott) 75
Bestimmung der gasförmigen Verunreinigungen (Olefine und Paraffine) in Butadien-(1,3) (J. Janák und J. Novák; J. Janák; J. Janák und K. Tesařík) 76
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium (F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und A. Benito-Potous) 76
Bestimmung kleinster Mengen Magnesium in der agrikulturchemischen Analyse (K. Scharrer und K. Mengel; P. Schachtschabel) 77
Colorimetrische Mikrobestimmung des Bors mit Chromotrop 2 B (G. Martin und M. Maës; M. Basset und G. Martin) 78
Mikrobestimmung von Vanadium in Pflanzenmaterial (G. B. Jones; N. H. Furman, W. B. Mason und J. S. Pekola) 78
Polarographische Bestimmung der Ascorbinsäure in Pflanzen (K. Scharrer und W. Werner; H. Erbring und P. Patt; M. Schmall, C. W. Piper und E. G. Wollish) 79
Stickstoffbestimmung (Ammoniak-, wasserlöslicher und Gesamtstickstoff) in Silage (B. Juhasz, B. Szegedi und M. Gertner) 80
Analyse von Waschmitteln (J. R. Tate; J. C. Griffith; E. G. Brown und T. J. Hayes; H. C. Evans; D. G. Stevenson) 80
Atmosphärische Luft (M. B. Jacobs, M. M. Braverman und S. Hochheiser; J. C. Gage; J. C. Gage; P. R. Averell und M. V. Norris; J. C. Gage) . 151
Wasser, Abwasser (M. J. Taras, J. R. Rossum, R. E. Frazier und T. E. Larson; W. M. Cameron und T. B. Moore; E. F. Mohler jr. und L. N. Jacob; L. Lykken, R. S. Treseder und V. Zahn; H. D. Gibbs; M. B. Ettinger und C. C. Ruchhoft; M. B. Ettinger, C. C. Ruchhoft und R. J. Lishka; R. G. Simard, I. Hasegawa, W. Bandaruk und C. E. Headington; J. L. Schmauch und H. M. Grubb; R. Püschel und H. Grubitsch) 152
Nephelometrische Bestimmung von Arsen in Kupfer oder Kupferlegierungen (M. C. Steele und L. J. England) 154

Seite
Bestimmung der Reste der Elektrolyten, die bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers haften bleiben (J. Kinnunen und B. Merikanto) . . . 154
Colorimetrische Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen, Hüttenprodukten und Pigmenten, wie Eisenoxydrot, Zinkoxyd u. a. (F. Oehlmann; J. Hoste; R. J. Guest) 155
Gravimetrische Bestimmung von Barium in Zirkoniummetall und einigen Zirkoniumsalzen (L. Silverman und K. Trego) 155
Stahl (H. Lilie; H. Lilie und B. Sturzebecher; M. T. Hall; C. O. Ingamells) 156
Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Platinlegierungen (M. Grat-Cabanac) 157
Spektrochemische Analyse mit direkter Ablesung von nichtmetallischen Materialien der Aluminiumindustrie (R. H. Black und P. E. Lemieux) . . 158
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium in Brennstoffaschen (W. Schuhknecht und H. Schinkel) 158
Röntgenspektrometrische Bestimmung von Caesium und Rubidium in Glimmer, Feldspat und Beryll (J. M. Axelrod und I. Adler) 158
Bestimmung von Bleispuren in Gesteinen (A. D. Maynes und W. A. E. McBryde; H. Irving, E. J. Risdon und G. Andrew; N. Strafford, P. F. Wyatt und F. G. Kershaw) 159
Photometrische Molybdänbestimmung in Wolframerzen (P. G. Jeffery; F. S. Grimaldi und R. C. Wells) 160
Bestimmung von Bor in borhaltigen Düngemitteln (E. Bovay und A. Cossy; E. Schütz) 160
Spektrographische Bestimmung von Aluminiumoxyd in Blei-Borosilicat-Glasfritten (A. M. Liebman) 289
Bestimmung von μg-Mengen Silber in Bleiglätte und Mennige (E. S. Dicker und E. A. Johnson) 290
Bestimmung von Eisen(III)-nitrat in fluorwasserstoffsalpetersauren Eisenbeizlösungen (K. Mukaewaki) 290
Bestimmung von Eisen, Calcium, Zink und Phosphorsäure in Phosphatierungsbädern (O. Borchert) 290
Maßanalytische Bestimmung von Calcium und Silber in photographischem Material (G. Sjöstedt und L. Gringras; G. P. Hildebrand und C. N. Reilley; H. Flaschka) 291
Bestimmung des Diacetyls im Sulfitsprit (T. Salo und H. Suomalainen) . . 291
Dichten und Refraktionsindices für Glykol-Wasserlösungen (T.-T. Chiao und A. R. Thompson) 292
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Fettsäuren (M. R. Tulus und S. Imre; S. R. Alpar; M. R. Tulus und O. Y. Izgi) . . . 292
Verhalten von Zuckerkohle gegen Laugen (B. R. Puri, G. Singh und L. R. Sharma) 293
Bestimmung der Antibiotica in Futtermitteln (W. A. Randall und J. M. Burton) 293
Bestimmung des Xanthatgehaltes bei der Flotation von Sulfiden (S.-C. Sun und R. T. Holzmann) 293
Komplexometrische Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin (J. J. Russ und W. Reeder) 294
Bestimmung von Schwefel in Erdöldestillaten (W. R. Battles; W. R. Battles; Amer. Soc. Testing Materials; Shell Oil Co.; J. S. Fritz and S. S. Yamamura; N. W. Houghton) 294
Bestimmung von Imprägniersalzen im Holz (A. Simon und H. Rabowsky; E. Eegriwe; K. Richter) 295
Infrarotspektrophotometrie von Mischpolymerisaten aus Styrol und Acenaphthylen (K. Ueberreiter und W. Krull) 196
Calciumbestimmung in Cellulose (L. H. Phifer) 296
Bestimmung von Celluloseäthern oder -estern in Anstrichstoffen (M. H. Swann) 296
Bestimmung von Nitrocellulose in Lacken (M. H. Swann) 297

Seite
Bestimmung der Melamin-Formaldehydharze in Lacken (M. H. Swann und G. G. Esposito; M. H. Swann und G. G. Esposito) 297
Bestimmung von Methylalkohol und Methylacetat in Vinylacetat mittels IR-Spektroskopie (Y. Nishino und T. Kominami) 298
Analyse von Siccativen (H. P. Kaufmann und M. Bernard) 298
Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan im technischen Isomerengemisch (I. Hornstein; I. T. Craig, P. F. Tryon und W. G. Brown; H. Fürst und R. Gluch) 298
Bestimmung von Allethrin (D. Kelsey) 299
Analyse von Elfenbein (F. G. Fischer und H. Bohn, F. G. Fischer und H. Dörfel) 299
Untersuchungen von Tabakrauch (M. Staub und H. Furrer; M. Staub und H. Furrer) 300
Atmosphärische Luft (H. Haglund und L. G. Sillén; J. P. Nelson und A. J. Milun; P. E. Braid und J. le Boeuf; D. Z. Robinson) 378
Analyse von Stadtgas, von Crackgasen und von Gemischen einfacher Aromaten (T. Fukuda, H. Omori und T. Kusama) 379
Wasseruntersuchung (A. B. C. M.-S. A. C. Committee; P. P. Jennings und E. M. Osborn; F. B. Barker und L .L. Thatcher; L. L. Thatcher und F. B. Barker; L. L. Thatcher; S. Megregian) 380
Indirekte Bestimmung von Lithiumcarbid in metallischem Lithium (T. W. Gilbert jr., A. S. Meyer jr. und J. C. White) 382
Analyse von Silberloten (E. Jackson) 382
Bestimmung von Mikromengen an Blei in metallischem Indium (A. I. Volkova und N. N. Zacharova) 383
Bestimmung von Bor in Titanlegierungen (E. G. Newstead und J. E. Gulbierz; E. A. Johnsom und M. J. Toogood) 383
Maßanalytische Bestimmung von Zinn in Titan und Titanlegierungen (H. J. G. Challis und J. T. Jones) 384
Bestimmung von Schwefel in Titan und Titanlegierungen (M. Codell, G. Norwitz und Ch. Clemency). Mit 1 Textabbildung 385
Eisen, Stahl (H. Gotō, T. Watanabe und K. Suzuki; W. G. Smiley; B. D. Holt; F. Bermejo-Martínez und A. Prieto Bouza; G. M. Ganzburg und R. Je. Dlugač; M. S. Gauchman, B. E. Reznik und G. M. Ganzburg; J. D. Hobson) 386
Schnellbestimmung von Phosphor in Ferrophosphor (S. Wakamatsu) 387
Komplexometrische Ca-Bestimmung in Na-sulfatmineralien (J. M. Rafols Rovira) 388
Bestimmung von Indiumspuren in Gesteinen (A. A. Smales, J. van R. Smit und H. Irving; H. Irving, J. van R. Smit und L. Salmon) 388
Vanadiumbestimmung in Gesteinen (Z. Šulcek) 390
Bestimmung des Fluors in Aluminiumfluorid, Kryolith und Flußspat (H. Shehyn) 390
Bestimmung kleiner Mengen Nickel in Erzen (K. Isono; E. B. Sandell . . . 391
Bestimmung von Calcium und Magnesium in pflanzlichem Material durch Titration mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat (V. P. Padhye) 391
Spektralphotometrische Bestimmung von Bor in pflanzlichen Geweben (E. C. Cogbill und J. H. Yoe) 392
Bestimmung von Phosphat, Kalium, Calcium, Magnesium, Zink, Eisen und Mangan in Apfelholz und Apfelblättern (A. Bussmann). 393
Schädlingsbekämpfungsmittel (R. Müller, G. Ernst und H. Schoch; B. Kontnik und T. Kraczkiewicz; K. Field und E. Q. Laws; J. Prat und A. Colas). Mit 1 Textabbildung 393
Vitamin A-Bestimmung in Mischfuttermitteln (D. B. Parrish und H. A. Smith; D. B. Parrish und H. A. Smith; M. L. Cooley) 395
Chromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Futtermitteln (K. H. Menke und B. Siemermann; R. Müller und G. Krampitz; S. Moore und W. H. Stein; K. H. Menke) 395
Bestimmung der Feuchtigkeit und des Kristallwassers in Gipsproben und Superphosphaten (S. Harel und A. Talmi) 455

Seite

Dünger (P. H. Martens; J. G. A. Fiskell und V. Chew; H. R. Allen, E. Swift, R. Hays und Z. F. Kaufman; H. R. Allen; E. A. Epps jr. und K. D. Jacob) 455

Boden (M. Puffeles und N. E. Nessim; P. Ferry und Blachère; M. H. Bertheux; P. R. Hesse; L. Chesnin und C. H. Yien; R. Bittel; D. G. Hill-Cottingham; I. Szabolcs und A. Szeder; W. G. Meinschein und G. S. Kenny) 456

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Literatur (Organisation Mondiale de la Santé; F. Reimers; F. Gstirner; D. C. Garratt; E. Gildemeister und Fr. Hoffmann) 206

Technik der wasserfreien maßanalytischen Bestimmung pharmazeutisch verwendeter schwacher Basen und Säuren (W. Keller und F. Weiss) 208

Nachweis von Schwermetallionen in Arzneistoffen mit dem Natriumcarbatreagens (R. Kress) 209

Perjodatreaktion in der pharmazeutischen Analyse (H. Auterhoff und V. Lohmann; L. A. J. Malaprade) 209

Analytik dermatologischer und kosmetischer Salbenzubereitungen (R. Springer und H. Weigand; R. Springer und H. Weigand; R. Springer und R. Herzinger; R. Springer) 210

Bestimmung des Äthanolgehaltes von Tinkturen und Spirituspräparaten mit Hilfe der kritischen Mischungstemperatur (R. Fischer und H. Auer) . . 210

Wertbestimmung von Calciumdinatriumäthylendiamintetraacetat (F. Buben, J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl und R. Přibil) 211

Analyse von Zinkstearat (J. S. Faber) 211

Bestimmung von Mannithexanitrat in Tabletten in Anwesenheit von Phenobarbital (M. A. McEniry) 212

Säulenchromatographische Trennung und quantitative Bestimmung von Methylmannosiden (D. F. Mowery jr.) 212

Bromatometrische Bestimmung der Kreislaufmittel Sympathol, Veritol, Vasculat, Suprifen und Dilatol (A. Awe und H. Stohlmann) 212

Analytisches Verhalten von Wofacain A (M. Hädicke) 213

Bestimmung von Äthinyltestosteron in Arzneimitteln (J. Carol; J. J. Kirkland) 214

Colorimetrische Bestimmung von Digitoxin und Gitoxin in Tabletten (D. Banes; W. A. Manell, A. Lavallee, R. A. Carioto und M. G. Allmark) 214

Jodometrische Bestimmung von Novalgin in 50%iger Injektionslösung (C. P. M. Wirth; C. P. M. Wirth) 214

Chemische Prüfung der Samen von Lepidium Iberis (B. C. Joshi und J. D Tewari; E. Twitchell) 215

Physikalische und optische Eigenschaften der Tuberculostatica Isonicotinsäurehydrazid usw. (J. W. Shell, Ch. F. Poe und N. F. Witt) 215

Alkaloide (M. Langejan; A. P. Mathers und M. J. Pro; E. Sjöström; R. E. Pankratz und F. J. Bandelin; M. A. McEniry; R. Hyatt; F. Horák und J. Gašperík; F. Feigl und H. E. Feigl; F. A. Rotondaro; N. Wright; B. Davidow und G. Woodard; T. J. Quinn, J. G. Jeffrey und W. C. MacAulay; E. W. Grant und E. E. Kennedy; D. I. French und M. R. Gibson; L. Molnár und K. Molnárová; L. Molnár; L. Molnár und K. Molnárová; J. Bayer; A. L. Kapoor, H. Schumacher und J. Büchi; W. Soffel und H. Rochelmeyer; D. D. Jones, H. Katyama und V. E. Tyler jr.; V. E. Tyler jr. und A. E. Schwarting; H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead; J. Büchi und H. Schumacher; J. Büchi und H. Schumacher; D. Banes; J. Carol, D. Banes, J. Wolff und H. O. Fallscheer; J. Carol, D. Banes, J. Wolff und H. O. Fallscheer; K. Yamaguchi, H. Shoji und K. Nishimoto; K. Yamaguchi, T. Tabata und H. Shōji). Mit 2 Textabbildungen 215

Perchlorsäuretitration als Arzneibuchmethode (I. Bayer und E. Posgay; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 300

Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen (F. Lupant-André) 301

Analytik der Barbiturate und analog wirkender Arzneistoffe (C. Stainier, Ch.

Seite
Lapière und S. de Tiège-Robinet; C. Stainier, Ch. Lapière und S. de Tiège-Robinet) 301
Colorimetrische Bestimmung von Procain, Lidocain und Adrenalin (A. Riva und E. Gatti) 302
Maßanalytische Bestimmung von Chloramphenicol (W. Awe und H. Stohlmann; W. Poethke) 302
Mikrobestimmung von Dulcin (M. Akagi und S. Tejima; A. Jorissen) . . . 303
Papierchromatographische und ionophoretische Trennung der Sulfonamide (M. Cormier, P. Jouan und G. Dancoisne) 303
Nachweis der Phenothiazin-Derivate Megaphen, Atosil und Pacatal in Urin (F. Meyer) 304
Bestimmung von Promazin und Chlorpromazin in pharmazeutischen Zubereitungen (J. B. Milne und L. G. Chatten) 304
Chromatographieverfahren zur Auftrennung und Isolierung von Glykosiden aus den Blättern von Digitalis lanata (L. Fauconnet und R. Fazan; R. Tschesche, G. Grimmer und F. Seehofer) 305
Photographische Bestimmung von Codein und Papaverin auf Papierchromatogrammen (R. Miram und S. Pfeifer) 305

4. Analyse von biologischem Material

Literatur (M. Březina und P. Zuman) 222
Moderne apparative Hilfen im klinischen Laboratorium (D. Donner) 223
Fluorimetrie im Dienste der medizinischen Chemie (K. Weber und F. Valić) . 223
Ultramikromethoden für klinisch-chemische Untersuchungen (M. C. Sanz) . 223
Abtrennung des Natriums und Kaliums von Calcium in Auflösungen von Knochen (N. Norman, J. C. Beck und S. L. Browne; G. B. Forbes und M. D'Ambrusio; G. B. Forbes und A. Lewis) 224
Komplexometrische Bestimmung von Kalium im Blutserum (H. Flaschka, A. Holasek und M. Rosenthal; H. Flaschka und A. Holasek; H. Flaschka und H. Abdine) 224
Magnesiumbestimmung in Serum und Urin (E. Andreasen; O. Glemser und W. Dautzenberg; M. Orange und H. C. Rhein) 225
Calciumbestimmung in Serum, Plasma und Harn (R. L. Golby, G. P. Hildebrand und C. N. Reilley; G. P. Hildebrand und C. N. Reilley; R. O. Ashby und M. Roberts; H. Diehl und J. L. Ellingboe; D. N. Baron und J. L. Bell; B. M. Tucker; M. H. Carr und H. A. Frank; G. A. Rose; J. Raaflaub). Mit 1 Textabbildung 225
Nachweis von Thallium und Harn im Serum (F. Rappaport und F. Eichhorn). 227
Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut (E. A. Gaensler, J. B. Cadigan jr., M. F. Ellicott, R. H. Jones und A. Marks) 228
Bestimmung von Blei in biologischem Material (R. Fabre, R. Truhaut und C. Boudène). Mit 1 Textabbildung 228
Papierchromatographisch ermittelter Gehalt von Phosphorverbindungen in der säurelöslichen Fraktion des menschlichen Blutes (M. Rohdewald und M. Weber; L. V. Eggleston und R. Hems; A. Fleckenstein und E. Gerlach; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; I. Berenblum und E. Chain) 229
Bestimmung von Tellur in Urin (C. K. Hanson) 230
Autoradiographische Bestimmung von $^{106}RuO_2$-Teilchen in Lungengewebe (N. L. Dockum und J. W. Healy) 231
Bestimmung von Fettsäureestern in Blut- und Organfetten (K. F. Gey und H. Schön) 231
Biologische Bestimmungsmethode von Acetylcholin in kleinen Stücken frischen Gehirngewebes (M. H. Aprison und P. Nathan; G. A. Bentley und F. H. Shaw) 232
Titrimetrische Bestimmung der Milchsäure im Blut (I. A. Drževeckaja; M. Somogyi, P. A. Shaffer und A. F. Hartmann) 232
Aminosäuren (Amine) (H. Rosen; W. H. Stein und S. Moore; W. Troll und R. K. Cannan; E. W. Yemm und E. C. Cocking; T. E. Parry; E. Kawerau

Seite

und Th. Wieland; J. Baraud; F. Turba und E. Kofranyi; W. Rademaker und J. B. J. Soons; P.-E. Wenger, D. Monnier und J. Vogel; R. E. Tashian; S. Udenfriend und J. R. Cooper; H. M. R. Epps; R. W. McGilvery und P. P. Cohen; P. Blanquet, G. Meyniel, J. Mounier und C. A. Tobias) 232

Fluorimetrische Messung von 4-Amino-10-methyl-pteroylglutaminsäure (Amethopterin) in Plasma (M. V. Freeman) 236

Eiweiß (P. Pleury und R. Eberhard; P. Fleury, J. Courtois und R. Eberhard; A. Tiselius, S. Hjertén und Ö. Levin; H. G. Boman und L. E. Westlund; K. Dirr, P. Decker und H. Becker; M. Lubran und D. W. Moss; L. P. Ribeiro, L. A. Abreu und R. R. Abreu; L. A. Abreu, L. P. Ribeiro und R. R. Abreu) 237

Schnellmethode zur colorimetrischen Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid in Blutserum (V. Scardi) 240

Bestimmung von Ammoniak im Blut, Erythrocyten und Plasma (D. Seligson und K. Hirahara; D. S. Nathan und F. L. Rodkey) 306

Colorimetrische Bestimmung von Äthylcrotylbarbitursäure in Urin (K. Dolze und M. Büchner; J. Zwikker; R. Deininger) 306

Polarographischer Nachweis von Proteinen neben Nucleinsäuren (H. Berg; R. Brdička; H. Berg) 307

Zonenelektrophorese von Serum-β-Globulinen (H. J. Silberman; O. Smithies, H. J. McDonald und E. W. Bermes; F. V. Flynn und P. de Mayo; O. Smithies) 307

Bestimmung von Serum-Lipoproteinen (W. Auerswald und W. Doleschel; J. W. Gofman, F. T. Lindgren und H. Elliott; H. B. Jones und J. W. Gofman; F. T. Lindgren, H. A. Elliott und J. W. Gofman; O. F. de Lalla und J. W. Gofman) 308

Bestimmung von Fibrinogen im Blut durch Papierelektrophorese (N. I. Lazarov) 308

Glucoseoxydasetest für Uringlucose (E. C. Adams jr., C. E. Burkhart und A. H. Free) 308

Formoltitration nach Sørensen (W. H. Taylor) 309

Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin im menschlichen Blutplasma (J. Kägi, M. Burger und K. Giger; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 309

Nachweis und Bestimmung von Homogentisinsäure im Harn (S. C. Sommerfelt und E. Wynstroot; E. H. Fischberg) 310

Adsorbentien zur säulenchromatographischen Abtrennung polycyclischer aromatischer oder heterocyclischer Verbindungen (N. P. Buu-Hoï und P. Jacquignon) 310

Luminescenzmethodik der Bestimmung von Akrichin im Harn (V. G. Michailov) 311

Quantitative enzymatische Bestimmung von myo-Inosit (F. C. Charalampous und P. Abrahams) 311

Cholesterin und Cholesterinester (J. F. Torres; H.-J. Raderecht; L. L. Abel, B. B. Levy, B. B. Brody und F. E. Kendall; G. Zimmermann und G. Bräse; Č. Michalec; Č. Michalec, V. Jirgl und J. Podzimek; Č. Michalec; J. J. Kabara) 311

Lipoide (N. K. Freeman, F. T. Lindgren, Y. C. Ng und A. V. Nichols; H. Schlenk, J. L. Gellerman, J. A. Tillotson und K. H. Mangold; J. Barrollier) 313

Bestimmung der Gallensäuren (D. I. Finjko) 316

Nachweis von einigen Sterinen und ihrer Digitonide (W. T. Beher, J. Parsons und G. D. Baker) 316

Papierchromatographie der neutralen Steroide (J. Kučera, Ž. Procházka und K. Vereš; Ž. Procházka, L. Lábler und Z. Kotásek) 317

Chemische Bestimmung von Oestradiol, Oestron und Oestriol im peripheren Blut (A. Puck; A. H. Veldhuis; A. Puck) 317

Seite
Identifizierung von Corticosteron in menschlichem Plasma (R. E. Peterson; I. E. Bush; M. L. Sweat; G. Tomkins und K. J. Isselbacher; R. E. Peterson, J. B. Wyngaarden, S. L. Guerra, B. B. Brodie und J. Bunim) 318
Colorimetrische Mikrobestimmung von Corticoiden (N. M. Mazarella; G. F. Smith, W. H. McCurdy jr. und H. Diehl) 318
Photolytische Mikrobestimmung von Vitamin A im Blutserum (K. Kimura und A. Fujita; O. A. Bessey, O. H. Lowry, M. J. Brook und J. A. Lopez; Y. Sahashi, F. Saito, M. Yoshida, A. Nakayama, K. Miyazaki und K. Harashima) 319
Bestimmung von gebundenem Vitamin B_{12} im Blut (O. N. Miller; H. L. Rosenthal und H. P. Sarett) 319
Spektralphotometrische Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin und Methämoglobin in einem Drei-Komponentensystem (W. G. Zijlstra und C. J. Muller) 319
Colorimetrische Bestimmung von Harnsäure in Plasma und Serum (E. R. Hausman, G. T. Lewis und J. S. McAnally; A. Kern und E. Stransky; R. M. Archibald) 320
Ionenaustauscher-Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von Harnsäure in biologischen Flüssigkeiten (B. Shapiro, D. Seligson, R. Jessar, W. Garfinkle und D. Senesky) 320
Ultramikromethode zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure im Plasma und Blut des Säuglings (F. Geubelle; D. A. Holaday und M. Verovsky; D. D. van Slyke und J. M. Neill) 396
Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak neben einem dreißigfachen Überschuß an Amiden, besonders Glutamin im Rattengewebe und menschlichen Plasma (R. H. Brown, G. D. Duda, S. Korkes und Ph. Handler). Mit 1 Textabbildung 396
Spektrophotometrische Bestimmung der prozentualen Sauerstoffsättigung des Hämoglobins und des Sauerstoffgehaltes des Blutes beim Hund (J. Carlier) 397
Papierchromatographie von Phosphatiden (O. Armbruster und U. Beiss) . . 397
Trennung und Bestimmung kleiner Mengen säurelöslicher Phosphorverbindungen in organischen Substanzen (G. Ducet und I. Mencl) 398
Bestimmung von Schwefel-35 in biologischem Material (S. S. Walkenstein und C. M. Knebel; L. Erdey und F. Paulik; E. J. Bogan und H. V. Moyer). Mit 1 Textabbildung 399
Filter als Fehlerquelle bei Serumeisenbestimmungen (K.-H. Seidel; L. Heilmeyer und K. Plötner) 400
Bestimmung kleiner Mengen Nickel im menschlichen Blut (M. L. Cluett und J. H. Yoe) 400
Aminosäuren (A. L. Kretchmar und G. C. Kyker; J. W. H. Lugg und E. McEvoy-Bowe; H. W. Rautenburg; A. Kastell; E. Kawerau und Th. Wieland; J. Sjöquist; J. Sjöquist; J. Sjöquist, C.-E. Ryberg und R. Svensson; P. Edman, H. Funk und J. Sjöquist; V. Klingmüller und L. Maier-Sihle). Mit 1 Textabbildung 459
Ultramikrobestimmung des Gesamtstickstoffes von Polypeptiden und Aminosäuren (P. Baudet und E. Cherbuliez; S. Moore und W. H. Stein). Mit 1 Textabbildung. 463
Colorimetrische Bestimmung von SH-Gruppen in Eiweißverbindungen (I. Fridovich und P. Handler; P. D. Boyer) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Biophysikalischen Institut
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften*

Neue Methode der Analyse der Stoffe in kolloiden Gelen

Von
EMIL PALEČEK

Mit 14 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1957)

Obwohl die in den kolloiden Gelen verlaufenden chemischen und physikalchemischen Reaktionen im Vordergrund des Interesses der Biologen, Biochemiker und Biophysiker stehen, existieren nur wenige Methoden, die ihre Erforschung ermöglichen. In unserer Mitteilung aus dem Jahre 1955 haben wir eine oszillopolarographische Methode vorgeschlagen, mittels derer man die Stoffe direkt auf dem mit dem Grundelektrolyt getränkten Filtrierpapier identifizieren kann[20]. Da wir das auf diese Weise hergerichtete Filtrierpapier gewissermaßen schon als Cellulosegel betrachten können, wurden wir auf den Gedanken gebracht, eine Methode auszuarbeiten, die zur Analyse der Stoffe in kolloiden Gelen geeignet wäre[15]. Unsere Methode nutzt die Vorteile der oszillographischen Polarographie mit aufgezwungenem Wechselstrom und der Stationärelektroden aus.

Die oszillographische Polarographie beschäftigt sich mit dem Studium der Elektrolyse mittels polarisierbarer Quecksilberelektrode und mit dem elektronischen Oszillographen, auf dessen Fluorescenzschirm die Verhältnisse zwischen der Spannung V, dem Strom i und der Zeit t veranschaulicht werden[4]. Das von uns benutzte Polaroskop P 524 ermöglicht, nur eine der Potentialfunktionen und zwar das Verhältnis $\frac{dV}{dt} = f(V)$ zu verfolgen. Auf dem Fluorescenzschirm erscheint während der Elektrolyse eine geschlossene Kurve, die aus 2 Zweigen besteht, dem oberen kathodischen und dem unteren anodischen Zweig. Der leere Grundelektrolyt ergibt eine einschnittlose Grundkurve. Nach Zusatz des oszillopolarographisch aktiven Stoffes erscheinen auf dieser Kurve Einschnitte, deren Maxima gewisse Potentialwerte innehaben, die für die Charakteristik des untersuchten Stoffes eine ähnliche Bedeutung haben wie die polarographischen Halbstufenpotentiale. Die Tiefe der Einschnitte ist dann von der Konzentration des zu analysierenden Stoffes abhängig (Abb. 1, S. 2).

* Der überwiegende Teil der experimentellen Arbeiten wurde am biochemischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn durchgeführt.

In der letzten Zeit nehmen die mit der Analyse der biologisch wichtigen Stoffe sich beschäftigenden Arbeiten zu[2,6–10,14,19]. In einer Reihe von Arbeiten werden auch Stationärelektroden benutzt[6–10,18,23]. Unsere oben angeführte Arbeit, die sich mit der Identifizierung der Stoffe direkt auf dem Filtrierpapier beschäftigt, ist der erste Versuch zur Anwendung der Stationärelektroden und der Oszillopolarographie für die Analyse der Stoffe außerhalb des geläufigen polarographischen Gefäßes. Ähnliche Ziele verfolgt die nur wenig jüngere Arbeit von A. Langer[12], der zur polarographischen Identifizierung einiger Kationen direkt auf dem Filtrierpapier die amalgamierte Goldelektrode benutzt.

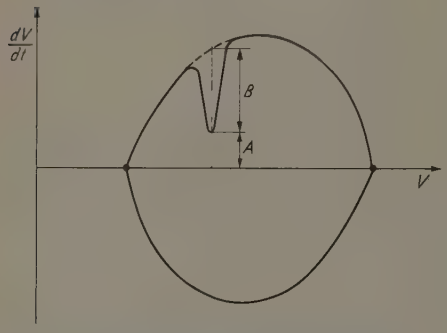


Abb. 1. Diagramm $dV/dt = f(V)$. Die Tiefe der Einschnitte wurde in dieser Arbeit mittels des Wertes A gemessen, der praktisch besser meßbar ist [8]

Experimenteller Teil

Die Analysen wurden mit Hilfe des Polaroskops P 524 (Křižík, Prag) mit einer quecksilberbedeckten Platin- und Kupferelektrode und der Quecksilberelektrode durchgeführt. Die Oszillogramme wurden photographiert und die Tiefe der Einschnitte wurde auf den Positiven gemessen.

Herstellung der Elektroden. Die kupferne amalgamierte Elektrode (weiterhin nur Cu-Elektrode genannt) haben Kalάb und Franěk[7] benutzt, ihre Herstellung haben sie jedoch nicht beschrieben. Bei uns bewährte sich folgende Herstellungsweise: Ein dünner Kupferdraht (⌀ 0,5 mm) wurde in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, das Drahtende wurde gut gereinigt, auf eine Länge von ungefähr 0,5 mm zugeschnitten und in verdünnte Salzsäure und in Quecksilber getaucht. Die auf diese Weise hergestellte Elektrode wurde an den Apparat angeschlossen und in das Gel eingestochen. Eine gut hergestellte Elektrode gibt binnen einiger Minuten die Kurve des Grundelektrolyten. Die quecksilberbedeckte Platinelektrode (weiterhin nur Pt-Elektrode genannt) wurde nach Marple und Rogers[13] hergestellt. Die Quecksilberstationärelektrode wurde durch einen kleinen Quecksilbertropfen realisiert (in unseren Versuchen 60—72 mg), der auf die gerade Oberfläche des erstarrten Gels aus einer normalen, gut zugeschnittenen polarographischen Capillare aufgetropft wurde. Zum Tropfen wurde dann der scharfe Platinkontakt angelegt (Abb. 2). Die richtige Funktion der Elektrode, die durch ein stationäres und gut reproduzierbares Oszillogramm zum Ausdruck kommt, erfordert vor allem einen reinen und richtig angelegten Pt-Kontakt und eine glatte, gerade Geloberfläche.

Arbeitstechnik. Als Gel wurden 2% Agar und 10% Gelatine im Grundelektrolyt 1 n NH_4OH-NH_4Cl oder 2 n KCl benutzt. Das vorbereitete flüssige Gel wurde in kleine Petri-Schalen (⌀ 40 mm) pipettiert, in denen vorher der zu analysierende Stoff im Grundelektrolyt abgemessen wurde, und gründlich durchgemischt. In die

Mitte des erstarrten Gels schnitt man eine runde Öffnung ein (⌀ 14 mm), in die trockenes Quecksilber eingegossen wurde, das als Anode dienen sollte. Die Anode war mit dem Apparat durch den Pt-Kontakt verbunden (Abb. 2). Auf eine beliebige Stelle des Gels wurde dann die Stationärelektrode angelegt — das weitere Verfahren war dasselbe wie bei der Lösungsanalyse.

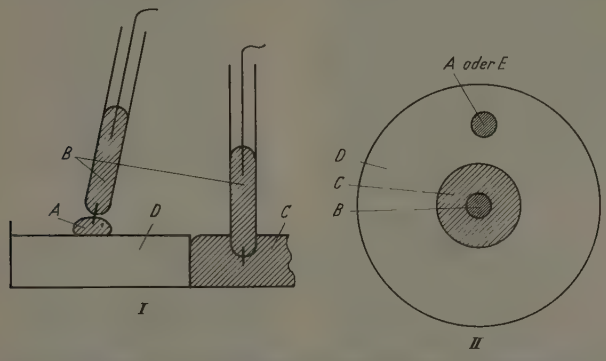


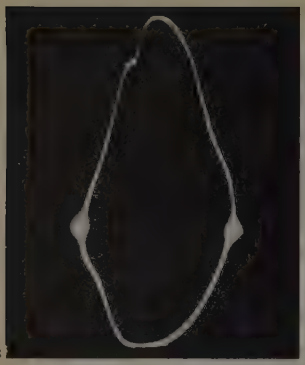
Abb. 2. Gefäß mit analysiertem Gel und Quecksilberstationärelektrode. *I* Querschnitt; *II* Grundriß; *A* Quecksilbertropfen; *B* Pt-Kontakt; *C* Anode; *D* Gel; *E* feste Stationärelektrode

Oszillogramme der leeren Gele

Die Gele mit bloßem Grundelektrolyt boten größtenteils eine glatte Kurve, nur auf dem Oszillogramm von Gelatine und Agar in NH_4OH-NH_4Cl an der Quecksilberstationärelektrode erschien im kathodischen Zweig ein geringer Einschnitt (Abb. 3, 4).

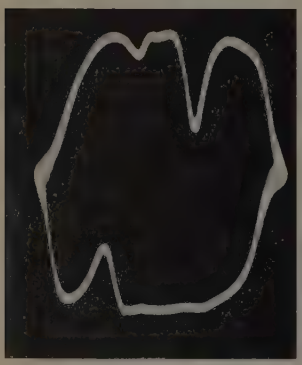
Oszillogramme der einzelnen Stoffe

Anorganische Ionen. Von Kationen haben wir im Agargel im ammoniakalischen Puffer an der Quecksilberstationärelektrode und Cu-Elektrode Kobalt, Nickel, Zink und Thallium analysiert. Während Ni^{2+} und Co^{3+} nicht einmal in Konzentrationen von 10^{-3} m charakteristische Einschnitte geben, unterscheidet sich das Oszillogramm des Zinks an der Cu-Elektrode (Abb. 5) nicht wesentlich vom Oszillogramm des Zinks in Lösung. Zink reagiert im Gel gleichfalls an der Quecksilberstationärelektrode und an der Pt-Elektrode (Abb. 6, 7). Die Abhängigkeit der Tiefe des Einschnittes von der Konzentration des Zinks im Agargel ist in Abb. 8 veranschaulicht. Die durch Messung gewonnenen Werte *A* decken sich innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm$ 9,8%. Der Fehler wurde aus 10 Analysen eines Gels berechnet. Nach dem Einstechen der Elektrode wurde das Oszillogramm photographiert. Die Elektrode wurde gereinigt, an einer anderen Stelle eingestochen, worauf man wieder photographierte usw. Mit sinkender Konzentration des Agars (2%—0,25%) oder des Gelatinegels (10%—2,5%) vertieft sich der kathodische und anodische



3

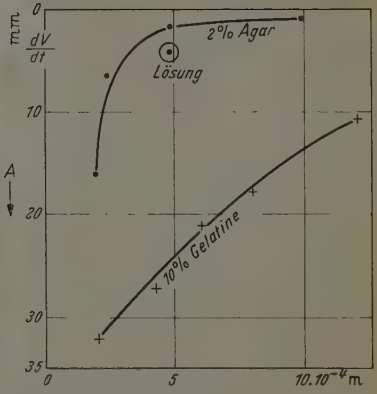
4



5

6

7



8

Abb. 3. Gelatine — NH_4OH-NH_4Cl; Quecksilberstationärelektrode; i 0,4 mA

Abb. 4. Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Cu-Elektrode; i 0,1 mA

Abb. 5. $5 \cdot 10^{-4}$ m $ZnSO_4$ — Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Cu-Elektrode; i 0,1 mA

Abb. 6. $6 \cdot 10^{-4}$ m $ZnSO_4$ — Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Quecksilberstationärelektrode; i 1,1 mA

Abb. 7. 10^{-4} m $ZnSO_4$ — Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Pt-Elektrode; i 0,3 mA

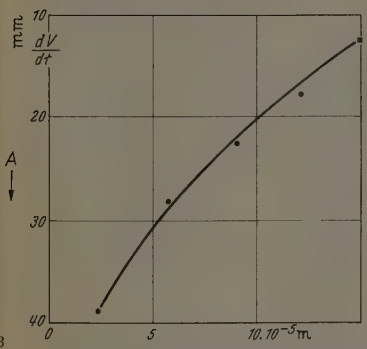
Abb. 8. Abhängigkeit der Tiefe des kathodischen Einschnittes von der Konzentration des Zinks. Cu-Elektrode; i 0,1 mA

9

10

11

12



13

14

Abb. 9. $9 \cdot 10^{-5}$ m Cystin — NH_4OH-NH_4Cl (Lösung); Quecksilbertropfelektrode; i 0,4 mA

Abb. 10. $8 \cdot 10^{-5}$ m Cystin — Agar — NH_4Cl-NH_4OH; Quecksilberstationärelektrode; i 0,4 mA. Das Oszillogramm wurde 5mal aufeinander an verschiedenen Quecksilbertropfen exponiert

Abb. 11. $2 \cdot 10^{-3}$ m Cystin — Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Cu-Elektrode; i 0,1 mA

Abb. 12. $2 \cdot 10^{-2}$ m Cystin — Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Pt-Elektrode; i 0,3 mA

Abb. 13. Abhängigkeit der Tiefe des Einschnittes von der Konzentration des Cystins. Agar — NH_4OH-NH_4Cl; Quecksilberstationärelektrode; i 0,4 mA

Abb. 14. Guanylsäure — Agar — KCl; Pt-Elektrode; i 0,3 mA

Einschnitt von Zn^{2+}, außerdem ändert sich die Größe des ganzen Oszillogramms. In der Regel unterliegt die Tiefe der Einschnitte einer zeitlichen Änderung — bei allen von uns quantitativ untersuchten Stoffen kommt es jedoch zu bemerkbaren Veränderungen der Tiefe der Einschnitte erst nach einer mehrere Minuten dauernden Elektrolyse, so daß diese Veränderungen bei der Analyse nicht störend wirken.

An der Quecksilberstationärelektrode reagiert auch Thallium mit einem reversiblen Einschnitt, ähnlich wie in Lösung. Als Grundelektrolyt benutzten wir im Falle von Tl^+ 0,1 n bis 0,03 n Schwefelsäure. Bei der Konzentration 0,03 n war das Oszillogramm bereits sehr deformiert, aber die Einschnitte von Tl^+ waren noch sichtbar. Die Arbeit mit verdünntem Grundelektrolyt wurde erst durch die Einrichtung von Vogel[22] ermöglicht, die den Widerstand im Gefäß kompensierte. Vorher konnten wir starke Säure und Base nicht verwenden, denn sie wirkten in der Konzentration von 1 n stark hydrolysierend auf das Gel.

Cystin, Cystein und Glutathion. Cystin gibt an verschiedenen Elektroden sehr interessante Oszillogramme. Während die an der Quecksilbertropfelektrode in Lösung (Abb. 9) und an der Quecksilberstationärelektrode in Agar (Abb. 10) oder Gelatine erhaltenen Bilder einander ziemlich ähnlich sind, bestehen bedeutende Unterschiede gegenüber den an der Cu-Elektrode in Lösung und im Agar (Abb. 11) erhaltenen Oszillogrammen in bezug auf die Form der Einschnitte und die Empfindlichkeit der Reaktion. Bemerkenswert sind auch das Oszillogramm des Cystins an der Pt-Elektrode in Agar (Abb. 12), die Empfindlichkeit der Reaktion des Cystins an der Quecksilberstationärelektrode (Abb. 13) und die gute Reproduzierbarkeit der Oszillogramme (Abb. 10). Ähnlich wie Cystin reagieren im Gel an der Quecksilberstationärelektrode Cystein und Glutathion.

Purinstoffe. Manche Purinstoffe, wie *Adenin, Adenylsäure, ATP, Guanin, Guanosin, Guanylsäure, Xanthin* usw. kann man in Lösung oszillopolarographisch nachweisen[16]. Etliche von ihnen sind auch im Gel oszillographisch aktiv. So gibt z. B. die Guanylsäure in 2 n KCl sowohl in Lösung als auch im Agargel an der Pt-Elektrode den charakteristischen Einschnitt (Abb. 14). Derselbe Stoff reagiert in Lösung (2 n KCl) mit einem ähnlichen Einschnitt an der Quecksilbertropfelektrode, während er im Gel an der Quecksilberstationärelektrode unter denselben Bedingungen nicht reagiert. An der Pt-Elektrode kann man im Gel auch Guanosin und Adenin nachweisen.

Diskussion

Der Einfluß der Gelatine auf die oszillopolarographische Aktivität mancher Stoffe wurde schon von anderen Autoren studiert[1,3,4]; es handelte sich jedoch immer um die Analyse in Lösung. Alle Verff. stellten

fest, daß die Gelatine auf die Abscheidung der zwei- und mehrwertigen Kationen hemmend wirkt. Diese hemmende Wirkung erklärt vielleicht auch die Tatsache, daß Co^{3+} und Ni^{2+} in 10% Gelatine nicht mit dem entsprechenden Einschnitt reagieren.

Unsere ersten Messungen führten wir mit Drahtelektroden durch, die wir zunächst als allein brauchbar für die Analyse im festen Gel hielten. Bald aber stellten wir fest, daß ihre Benutzung verschiedene Nachteile hatte. Die während einer Analyse verunreinigte Elektrode kann man in vielen Fällen nicht durch ein bloßes gründliches Abspülen mit destilliertem Wasser reinigen, wie es bei der Capillarelektrode der Fall ist, denn oft weist die Drahtelektrode auch nachher, hauptsächlich bei der Analyse in Gelen, den charakteristischen Einschnitt des vorher analysierten Stoffes auf. In unseren Versuchen gelang es uns, diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem wir die Elektrode nach durchgeführter Analyse so oft in das Gel mit dem Grundelektrolyt einstachen, bis sie die entsprechende Kurve ohne Einschnitte gab. Die Schwierigkeiten entstünden nicht, wenn man zu jeder Analyse eine neue Elektrode benutzen könnte. Dies wäre wegen der einfachen Vorbereitung und niedrigen Herstellungskosten bei einer reinen Cu-Elektrode gut möglich. Leider ist es uns jedoch bisher nicht gelungen, mehrere amalgamierte Elektroden herzustellen, die in bezug auf die Tiefe der Einschnitte und Größe der Oszillogramme übereinstimmende Werte liefern. Dies bedeutet also, daß man quantitative Messungen nur an einer Elektrode durchführen kann, deren Lebensdauer nicht mehr als 14 Tage beträgt. Die angeführten Schwierigkeiten bei der Anwendung der festen Stationärelektroden entfallen, wenn wir zur Analyse im Gel die Quecksilberstationärelektrode benutzen. Um ihre Herstellung bemühte sich schon im Jahre 1943 J. Heyrovský[5]; er arbeitete jedoch in Lösung, wobei die Vibration der Elektrodenoberfläche eine unerwünschte Mischung verursachte. Das Oszillogramm zitterte und war schlecht reproduzierbar. In der letzten Zeit schlugen W. Ross u. Mitarb.[21] sowie R. Kalvoda[11] Quecksilberstationärelektroden für die Analyse in Lösung vor. Mit Hilfe unserer Quecksilberstationärelektrode verfolgten wir die Wirkungen der Röntgenstrahlung auf Cystin im festen Agargel und stellten eine Reihe von interessanten Tatsachen fest[17].

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die zur Analyse der Stoffe direkt in festen kolloiden Gelen geeignet ist. Die Methode nutzt die Vorteile der oszillographischen Polarographie mit aufgezwungenem Wechselstrom [Abhängigkeit $\frac{dV}{dt} = f(V)$] und der Stationärelektroden aus.

Eine neue, zur quantitativen Bestimmung der Stoffe in festen Gelen geeignete Quecksilberstationärelektrode wird beschrieben.

An festen quecksilberbedeckten Platin- und Kupferelektroden und an der Quecksilberstationärelektrode wurden in 2%igem Agar und in 10%iger Gelatine folgende Stoffe analysiert: Zink, Thallium, Cystin, Cystein, Glutathion, Guanylsäure, Guanosin und Adenin, wovon die ersten vier quantitativ bestimmt wurden. Cystin kann man noch in einer Menge von 6 μg/l ml Gel erfassen.

Literatur

[1] Drátovský, M., u. M. Ebert: Sborník I. mezinár. polarografického sjezdu v Praze **1951**, III, 404 (1952). — [2] Heyrovský, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 600 (1955); vgl. diese Z. **150**, 202 (1956). — [3] Heyrovský, J.: Chem. Zvesti **8**, 759 (1954). — [4] Heyrovský, J., u. J. Forejt: Oscilografická polarografie, SNTL, Praha 1953. — [5] Heyrovský, J., u. J. Forejt: Z. physik. Chem. **193**, 77 (1943). — [6] Kaláb, D.: Naturwissenschaften **44**, 350 (1957). — [7] Kaláb, D.: Pharmazie **10**, 528 (1955); vgl. diese Z. **151**, 282 (1956). — [8] Kaláb, D.: Pharmazie **11**, 265 (1956); vgl. diese Z. **154**, 459 (1957). — [9] Kaláb, D.: Pharmazie **11**, 268 (1956); vgl. diese Z. **155**, 66 (1957). — [10] Kaláb, D., u. F. Franěk: Pharmazie **10**, 31 (1955); vgl. diese Z. **149**, 317 (1956). — [11] Kalvoda, R.: Chem. Listy **51**, 696 (1957). — [12] Langer, A.: Analyt. Chemistry **28**, 426 (1956); vgl. diese Z. **154**, 40 (1957). — [13] Marple, T. L., and L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **25**, 1351 (1953); vgl. diese Z. **143**, 435 (1954). — [14] Morávek, V.: Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. (im Druck). — [15] Paleček, E.: Sborník thesí I. celostátního sjezdu Čsl. spol. biochemické **1957**, 9. — [16] Paleček, E.: Scripta Medica (im Druck). — [17] Paleček, E.: unveröffentlicht. — [18] Papoušek, D.: Chem. Listy **48**, 1251 (1954). — [19] Parrák, V.: Pharmazie **11**, 591 (1956); vgl. diese Z. **157**, 233 (1957). — [20] Pechan, Z., D. Kaláb u. E. Paleček: Pharmazie **10**, 526 (1955); vgl. diese Z. **151**, 281 (1956). — [21] Ross, J. W., R. D. DeMars and I. Shain: Analyt. Chemistry **28**, 1768 (1956); vgl. diese Z. **157**, 445 (1957). — [22] Vogel, J.: Chem. Zvesti **8**, 897 (1954). — [23] Zapiv (Capiv), I. I.: Ž. anal. Chim. **11**, 63 (1956); vgl. diese Z. **154**, 133 (1957).

Emil Paleček, Biophysikalisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Brno, Třída obránců Míru 10

Aus dem analytischen Laboratorium der Th. Goldschmidt AG.

Photometrische Bestimmung von Zinn mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin und ihre Anwendung zur Ermittlung des nicht als 4-Oxyd vorliegenden Zinnanteils in Zinnoxyd

Von
ERICH RUF

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Dezember 1957)

I. Allgemeines

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Zinnmengen sind bis heute nur wenige Verfahren bekannt geworden. Die am meisten angewandten Arbeitsweisen sind die Dithiol- und die Kakothelinmethoden. Die Bestimmung von Zinn mit Toluol-3,4-dithiol beruht auf dem roten Niederschlag bzw. auf der rötlichen Färbung, die Sn^{II}-salze in saurer Lösung mit dem Reagens ergeben. Kakothelin dagegen gibt mit Sn^{II}-verbindungen eine Amethystfarbe, die ebenfalls von einigen Autoren zur colorimetrischen bzw. photometrischen Sn-Bestimmung herangezogen wird. Vereinzelt werden auch die Molybdänblaumethode und das Verfahren des colorimetrischen Vergleichs von H_2S-Fällungen zur Bestimmung von Zinn angewandt. Schließlich sind auch teilweise Diäthyldithiocarbaminate, Quercetin, Phenylfluoron, substituierte 1,2-Dimercaptobenzole und Diazingrün zur Bestimmung kleiner Zinnmengen vorgeschlagen worden.

In 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin hat man, wie im folgenden gezeigt wird, ein geeignetes Reagens, mit dem man kleine Mengen Zinn mit guter Genauigkeit photometrisch bestimmen kann.

II. Versuche und Versuchsergebnisse

Qualitative Vorversuche zeigten, daß aus Sn^{II}- und Sn^{IV}-Lösungen nach Zugabe von 8-Hydroxychinolinlösung keine Oxinatfällung erhalten werden konnte. Mit diesem Befund bestätigen wir die Angaben von R. BERG[1], der Zinn nicht unter den Elementen aufführt, die schwerlösliche Oxinate bilden. Auch in dem Buche von W. PRODINGER[3] wird in der Tab. 8 erwähnt, daß Sn^{IV} kein Oxinat bildet. Die Frage, ob Sn^{II} mit Oxin eine Fällung ergibt, ist in der Tabelle mit einem Fragezeichen beantwortet.

Demgegenüber konnten wir mit einer gesättigten, acetonischen Lösung von 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin aus zinnhaltigen Lösungen gelbfarbene Niederschläge erhalten, die fällungsmäßig beurteilt zu der Annahme berechtigten, daß sich mit diesem Reagens auch eine quantitative, gravimetrische Bestimmung von Zinn werde ermöglichen lassen.

Dieser nicht nur graduelle, sondern prinzipielle Unterschied von 5,7-Dibromoxin und 8-Hydroxychinolin gegenüber Zinnsalzen veranlaßte uns, nähere Untersuchungen über die analytische Auswertbarkeit der 5,7-Dibromoxinreaktion zur Bestimmung kleiner Zinnmengen anzustellen.

C. H. R. Gentry u. L. G. Sherrington[2] berichten, daß sich kleine Zinngehalte (bis zu 280 μg Sn) mit Hilfe von 8-Hydroxychinolin durch Extraktion mit Chloroform bei p_H 3,5 quantitativ bestimmen lassen. In Gegenwart von Tartrat ist Zinn nach den Angaben der Verff. mit 8-Hydroxychinolin nicht quantitativ extrahierbar.

Da bekanntlich Zinnsalze leicht der Hydrolyse unterliegen, schien uns die Extraktion bei p_H 3,5, wie sie die genannten Autoren durchführen, etwas merkwürdig. Eine Nachprüfung dieser Angaben zeigte uns, daß beim Durchschütteln von Zinn(II)-Lösungen mit einer 1%igen Lösung von 8-Hydroxychinolin in Chloroform bei p_H 3,5 praktisch beide Phasen farblos sind. Beim Durchschütteln von Zinn(IV)-Lösungen (es wurden unterschiedliche Konzentrationen an Zinn angewandt) mit einer 1%igen Lösung von 8-Hydroxychinolin in Chloroform bei p_H 3,5 erscheinen beide Phasen etwa in gleichem Maße schwach gelb gefärbt. Die Messungen der einzelnen Chloroformlösungen mit dem Eppendorf-Photometer und Hg-Filter 405 ergaben die in Tab. 1 angeführten Werte.

Tabelle 1

Zinn(II) (p_H 3,5)		Zinn(IV)	
Sn-Menge μg	Extinktion	Sn-Menge μg	Extinktion
100	0,000	100	0,010
200	0,018	200	0,031
250	0,000	250	0,020
300	0,000	300	0,040

Wie man aus der Tab. 1 ersieht, läßt sich mit 8-Hydroxychinolin keine photometrische Bestimmung von Zinn durchführen. Dies ist auch leicht verständlich, da einmal 8-Hydroxychinolin mit Zinnsalzen keine Fällung ergibt und zum anderen Zinnsalze bei p_H 3,5 leicht der Hydrolyse unterliegen. 10 mg Zinn in einem Volumen von 125 ml zeigen sofort nach Einstellen der Lösung auf p_H 3,5 eine geringe Opalescenz. Bei längerem Stehen erfolgt durch Hydrolyse eine regelrechte Hydroxydfällung.

Untersuchungen mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin

Für die folgenden Versuche wurde, soweit nicht anders erwähnt, eine 0,2%ige acetonische Lösung von 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin angewandt.

1. Ermittlung des Absorptionsmaximums

Es werden zunächst Absorptionskurven der Sn-5,7-Dibromoxinatverbindung sowohl in Chloroform als auch in Isobutylalkohol aufgenommen. Die Abb. 1a und 1b zeigen die Absorptionskurven, wie sie von uns mit 500 μg Sn^{IV} bei Anwendung einer acetonischen Reagenslösung und Isobutylalkohol (1a) bzw. Chloroform (1b) als Extraktionsmittel erhalten werden. Die Absorptionskurve in Abb. 1c ergibt sich bei Anwendung einer chloroformischen Reagenslösung mit Chloroform als Extraktionsmittel.

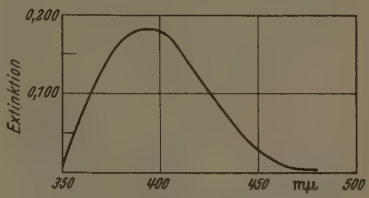


Abb. 1a. Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge

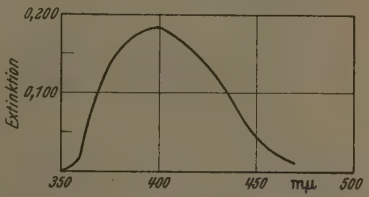


Abb. 1b. Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge

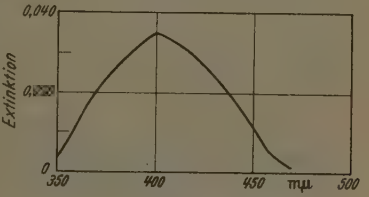


Abb. 1c. Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Wie man aus diesen Kurven ersieht, liegt das Absorptionsmaximum bei Anwendung von Isobutylalkohol bei 390 mμ und bei Verwendung von Chloroform als Extraktionsmittel bei 400 mμ.

Da die Extinktion bei 390 mμ durch anwesendes Ammoniumchlorid stärker beeinflußt wird als bei 410 mμ, wie im folgenden noch gezeigt wird, haben wir die weiteren Messungen bei 410 mμ vorgenommen.

2. Ermittlung des optimalen p_H-Wertes der Farbreaktion

Jeweils 500 μg Sn^{IV} wurden in 120 ml Lösung unterschiedlichen p_H-Wertes mit 7,5 ml Reagenslösung versetzt und 2mal mit 30 ml Isobutylalkohol jeweils 2 min lang extrahiert. Die beiden organischen Phasen wurden dann auf 100 ml aufgefüllt und bei 410 mμ gegen entsprechend angesetzte Blindwerte gemessen.

Wie Abb. 2 (S. 12) zeigt, erhält man bei p_H 1,4 maximale Extinktion. Zu höheren p_H-Werten hin fällt die Kurve stark ab, da bei p_H-Werten höher als 1,45 Reagens ausfällt. Wir haben alle weiteren Untersuchungen bei

p_H 1,0 durchgeführt, da bei diesem p_H-Wert nach unserer Arbeitsweise weder Reagens ausfällt noch die Gefahr der Hydrolyse von Zinnsalzen bei Konzentrationen besteht, wie sie für photometrische Bestimmungen angewandt werden.

Verwendet man Chloroform an Stelle von Isobutylalkohol als Extraktionsmittel, so erhält man praktisch gleiche Extinktionswerte, jedoch sind die Chloroformlösungen der Zinn-5,7-dibromoxinatverbindung zeitlich nicht so farbbeständig wie dies bei isobutylalkoholischen Lösungen der Fall ist. Wird das Reagens, das in Wasser sehr schwer löslich ist, nicht als acetonische Lösung angewandt, sondern unmittelbar in Chloroform gelöst und wird außerdem Chloroform als Extraktionsmittel benutzt, so erhält man wesentlich kleinere Extinktionswerte gegenüber der Arbeitsweise mit Isobutylalkohol und acetonischer Reagenslösung. Wir haben daher für die weiteren Versuche nur noch Isobutylalkohol als Extraktionsmittel angewandt.

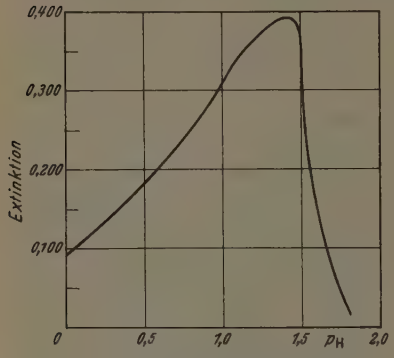


Abb. 2. Extinktion in Abhängigkeit vom p_H-Wert

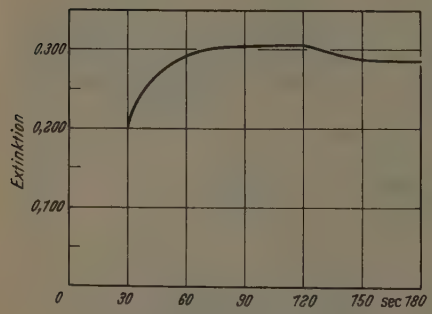


Abb. 3. Extinktion in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

3. Ermittlung der günstigsten Extraktionszeit

Jeweils 500 μg Sn^{IV} in 120 ml Lösung (p_H 1,0) wurden mit 7,5 ml 0,2%iger Reagenslösung versetzt und 2mal mit je 30 ml Isobutylalkohol verschieden lang geschüttelt. Nach Auffüllung auf 100 ml wurden die isobutylalkoholischen Lösungen bei 410 mμ gegen entsprechend angesetzte Blindwerte gemessen.

Wie man aus Abb. 3 ersieht, zeigen die Meßwerte eine deutliche Abhängigkeit von der Extraktionsdauer. Nach 2 min Extraktionsdauer hat die Extinktion ihren Höchstwert erreicht. Bei den weiteren Untersuchungen wurde daher stets 2 min lang geschüttelt.

4. Ermittlung der erforderlichen Reagensmenge

Abb. 4 zeigt, daß eine Reagensmenge von 7,5 ml für 500 μg Sn in 120 ml Lösung ausreichend ist. Bei Anwendung von mehr als 15 ml acetonischer Reagenslösung erhält man bei dem angewandten Volumenverhältnis keine Phasentrennung mehr. Für die folgenden Versuche wurden jeweils 7,5 ml Reagenslösung angewandt.

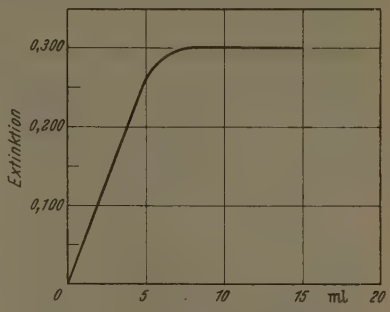


Abb. 4. Extinktion in Abhängigkeit von der Reagensmenge

5. Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit

Eine Untersuchung der Farbbeständigkeit zeigt, daß die Farbintensität der Lösung innerhalb des gemessenen Zeitraumes von 240 min vollkommen konstant bleibt. (Siehe Abb. 5.)

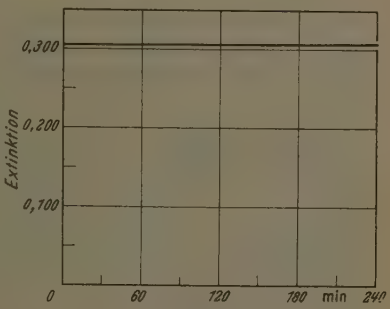


Abb. 5. Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit

6. Einfluß von Natrium- und Ammoniumchlorid

Entsprechend durchgeführte Versuche ergaben, daß bis zu 2 g NaCl bzw. 2 g NH_4Cl unter den oben angegebenen Arbeitsbedingungen praktisch keinen Einfluß auf die Farbreaktion haben.

Tab. 2 zeigt, daß anwesendes Ammoniumchlorid die Messungen bei 390 mμ prozentual stärker beeinflußt als die Messungen bei 410 mμ. Es wurden jeweils 500 μg Sn^{IV} und unterschiedliche Mengen Ammoniumchlorid vorgelegt und die jeweiligen prozentualen Fehler ermittelt, die sich gegenüber

Tabelle 2

Ammoniumchloridmenge g	Zinnmenge μg	Zinnmenge 390 mμ μg	Fehler %	Zinnmenge 410 mμ μg	Fehler %
0,0	500	500	0,0	500	0,0
0,5	500	505	+1,0	500	0,0
1,0	500	473	—5,4	486,5	—2,7
1,5	500	522,5	+4,5	500	0,0

den nach unten erwähnter Arbeitsvorschrift aufgestellten Eichkurven bei 390 mμ und 410 mμ ergaben.

7. Aufstellung einer Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve haben wir abgestufte, bekannte Konzentrationen an Sn^{IV} nach der Arbeitsvorschrift behandelt. Wie die graphische Darstellung (Abb. 6) zeigt, ist die Eichkurve eine Gerade.

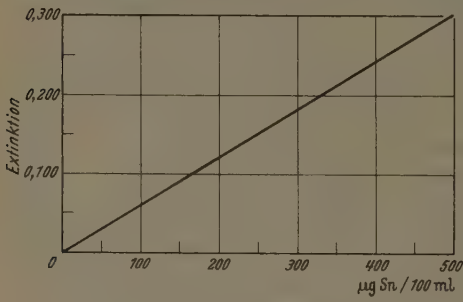


Abb. 6. Eichkurve

8. Einfluß der Wertigkeitsstufe auf die photometrische Bestimmung

Liegt von einer vorgegebenen Zinnmenge nicht alles Zinn in 4wertiger Form vor, so wird nach der photometrischen Arbeitsweise nur ein Teil der vorgelegten Zinnmenge wiedergefunden. Oxydiert man eine zinn(II)-haltige Lösung mit Kaliumchlorat in saurer Lösung und entfernt anschließend das überschüssige Chlor durch Zugabe von Hydroxylaminlösung, so wird eine vorgegebene Sn-Menge quantitativ wiedergefunden, wie uns entsprechende Versuche eindeutig gezeigt haben. Geht man von einer frisch bereiteten Zinn(II)-chloridlösung aus, so wird nach erfolgter Reagenszugabe erst nach 20 min langem Stehen alles Zinn wiedergefunden. Da die auf S. 9 erwähnten Reagentien sich hauptsächlich nur zur Erfassung von 2wertigem Zinn eignen, so ist die quantitative Bestimmung von 4wertigem Zinn mit Hilfe von 5,7-Dibromoxin besonders wertvoll.

9. Arbeitsvorschrift

Reagentien. 6 n Salzsäure; 0,2% ige Lösung von 5,7-Dibromoxin in Aceton; konz. Ammoniaklösung, p.a.; Isobutylalkohol.

Innerhalb der Eichkurve liegende Mengen von S^{IV} werden in einem 250 ml-Becherglas auf 120 ml verdünnt. Die Lösung wird nun durch tropfenweises Zugeben von konz. Ammoniak genau auf p_H 1,0 eingestellt und in einen 250 ml-Scheidetrichter übergespült. Zu dieser Lösung werden 7,5 ml einer 0,2% igen Reagenslösung gegeben und 5 min stehengelassen. Dann werden 30 ml Isobutylalkohol in das angewandte Becherglas gegeben und nach Umschwenken ebenfalls in den Scheidetrichter übergespült (nicht mit Wasser nachspülen!). Nunmehr wird genau 2 min lang durchgeschüttelt. Nach Trennung der beiden Phasen wird die wäßrige Schicht in einen weiteren 250 ml-Scheidetrichter abgelassen und nochmals mit 30 ml Isobutylalkohol genau 2 min extrahiert. Nach Trennung der beiden Schichten wird die wäßrige Phase verworfen. Die vereinigten isobutylalkoholischen Schichten werden 2mal mit je 20 ml Salzsäure, die zuvor genau auf p_H 1,0 eingestellt worden ist,

gewaschen. Nach Ablassen der Waschflüssigkeit wird die isobutylalkoholische Phase in einen 100 ml-Meßkolben abgelassen und mit Isobutylalkohol auf 100 ml aufgefüllt. Die gelbgefärbte, isobutylalkoholische Lösung wird bei 410 mμ in der 2 cm-Küvette gegen einen in gleicher Weise angefertigten Blindwert gemessen. An Hand einer Eichkurve bzw. mit Hilfe eines Eichfaktors erhält man dann den Gehalt der Probe an Zinn.

10. Anwendung der photometrischen Bestimmung zur Ermittlung des nicht als 4-Oxyd vorliegenden Zinnanteils in Zinn(IV)-oxyd

Der nicht 4wertige Zinnanteil im Zinn(IV)-oxyd kann sich aus metallischem Zinn und aus Zinn(II)-oxyd zusammensetzen. Beide Stoffe sind in Salzsäure löslich. Es war daher notwendig, eine geeignete Säurekonzentration ausfindig zu machen, in der einerseits metallisches Zinn und Zinn(II)-oxyd vollkommen gelöst werden, andererseits Zinn(IV)-oxyd keine Löslichkeit besitzt.

Tabelle 3

Vorgelegte Zinnpulvermenge μg	photometrisch gefundene Zinnmenge μg
1270	1277
830	800
636	604
1288	1209
500	507

Wir fanden, daß 20 ml 6 n Salzsäure vollauf genügten, um 1300 μg Zinn in Form von Zinnpulver innerhalb von 20 min und bei einer Temperatur von 75° C unter Rückflußkühlung in Lösung zu bringen. Von 5 verschiedenen Einwaagen wurden nach vorausgegangener Oxydation mit Kaliumchlorat und Beseitigung des überschüssigen Chlors mit Hydroxylamin nach unserer Arbeitsweise die vorgelegten Zinnmengen mit guter Genauigkeit wiedergefunden (vgl. Tab. 3).

Um nun die Löslichkeit von Zinn(IV)-oxyd in der angegebenen Säurekonzentration festzustellen, bereiteten wir Zinnoxyd aus Zinn(IV)-chlorid und behandelten jeweils 1 g davon zur Entfernung von Verunreinigungen mehrere Male mit 20 ml 6 n Salzsäure 20 min lang bei 75° C. Hierauf wurde der Rückstand wieder getrocknet und erneut der Säurebehandlung unterworfen. Im Filtrat konnte nach unserer photometrischen Arbeitsweise kein Zinn mehr nachgewiesen werden. Auch nach abermaliger Säurebehandlung fiel der Zinnnachweis im Filtrat negativ aus. Reines Zinn(IV)-oxyd besitzt also bei 20 min langer Behandlung mit 20 ml 6 n Salzsäure bei 75° C praktisch keine Löslichkeit.

Um zu prüfen, inwieweit wir nach unserer Arbeitsweise metallisches Zinn in Zinnoxyd quantitativ bestimmen können, behandelten wir verschiedene Einwaagen von metallischem Zinnpulver mit je 1 g reinem Zinnoxyd 20 min mit 20 ml 6 n Salzsäure bei 75° C unter Rückflußkühlung in Gegenwart von 200 mg Kaliumchlorat. Durch die Zugabe von Kaliumchlorat sollte eine Reduktion von Zinn(IV)-oxyd durch nascierenden Wasserstoff, der durch das Inlösunggehen von metallischem

Zinn erzeugt wird, unterbunden werden. Nach der Säurebehandlung wurde dann jeweils mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt und der Rückstand über ein Cellafilter abfiltriert. 50 ml des Filtrates wurden zur Entfernung des überschüssigen Chlors mit 10 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt, auf 120 ml mit dest. Wasser verdünnt und mit Ammoniak mittels eines p_H-Meters genau auf p_H 1,0 eingestellt. Sodann wurde der gelöste Zinnanteil nach unserer Arbeitsweise photometrisch bestimmt. Die Tab. 4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 4

Vorgelegte Zinnpulvermenge µg (in Gegenwart von 1 g SnO_2)	Photometrisch gefundene Sn-Menge µg
1270	1272
1288	1290
1151	1169
644	604
235	260

Tabelle 5

Vorgelegte SnO-Menge µg	Photometrisch gefundene SnO-Menge µg
596	637
680	658
950	940

Wie man sieht, haben wir die Einwaagen an Zinnpulver in Gegenwart von reinem Zinnoxyd mit guter Genauigkeit wiedergefunden.

Die Versuche in Tab. 5 zeigen, daß auch kleine Zinn(II)-oxydmengen in Gegenwart von je 1 g reinem Zinn(IV)-oxyd nach 20 min langer Behandlung mit 20 ml 6 n Salzsäure bei 75° C unter Rückflußkühlung mit guter Genauigkeit wiedergefunden werden.

Bei der Untersuchung von technischem Zinn(IV)-oxyd ist zu berücksichtigen, daß dieses durch Spuren von verschiedenen Fremdelementen verunreinigt sein kann, z. B. durch Cu, Pb, Fe, Zn, Bi, Al, Cd, Sb, As, Ni.

In 3 technischen Zinn(IV)-oxydproben, die wir nach Reduktion mit Wasserstoff zu metallischem Zinn spektralanalytisch untersuchten, konnten wir im Mittel, bezogen auf metallisches Zinn, folgende Verunreinigungen finden: 0,01% Al; 0,006% As; ø% Bi; ø%Cd; 0,01% Cu; 0,006% Fe; 0,002% Ni; 0,003% Pb; 0,005% Zn.

Die Arbeitsbedingungen für die spektralanalytische Bestimmung der Verunreinigungen waren folgende: Probenvorbereitung: gegossene Stäbchen; — Elektroden: Stäbchen mit Kugelkuppe; — Lichtführung: offene Zwischenblende; Dreistufenfilter; — Spektrograph: Hilger-Quarz-Spektrograph; — Anregungsbedingungen: Feußner-Funke; 15500 pF; 0,8 mH; — Vorfunkzeit: 30 sec; — Belichtungszeit: 2mal 3,5 min je Wellenlängenbereich; — Aufgenommene Wellenlängenbereiche: 1. 2180—2800 Å; 2. 2500—3680 Å.

Von den angeführten Elementen stören je 5 mg Al, As, Cd, Ni, Co, Pb und Ca die Bestimmung nicht. Störend wirken in der Hauptsache Fe, Cu und ferner Bi und Sb. In Gegenwart von Thioharnstoff wird die photometrische Zinnbestimmung auch von je 2 mg Bi, Cu, Sb und Fe nicht gestört. Bei Anwendung von 40 ml 10%iger Thioharnstofflösung kann

die photometrische Zinnbestimmung bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 mg Fe, Sb, Bi, Cu, Al, As, Cd, Ni, Co, Pb und Ca durchgeführt werden.

11. Arbeitsvorschrift zur Ermittlung des nicht als 4-Oxyd vorliegenden Zinnanteils in Zinn(IV)-oxyd

1 g Zinn(IV)-oxyd wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 200 mg Kaliumchlorat und 20 ml 6 n Salzsäure versetzt und 20 min bei 75° C unter guter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ml mit dest. Wasser verdünnt und der Rückstand über ein Cellafilter abfiltriert. 50 ml des Filtrates werden mit 10 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 40 ml 10%iger Thioharnstofflösung versetzt und auf 120 ml mit dest. Wasser verdünnt. Diese Lösung wird mit konz. Ammoniak mittels eines p_H-Meters genau auf p_H 1,0 eingestellt und entsprechend den Angaben der bereits erwähnten Arbeitsvorschrift weiterbehandelt.

Zusammenfassung

Im vorstehenden wird eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Zinnmengen mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Extraktion der Zinn-5,7-Dibromoxinverbindung mit Isobutylalkohol bei p_H 1,0 und Messung der gelbgefärbten isobutylalkoholischen Lösung bei 410 mμ.

Das Verfahren eignet sich zur Ermittlung des nicht als 4-Oxyd vorliegenden Zinnanteils in technischem Zinn(IV)-oxyd.

Ich möchte Herrn Rolf-Günther Rinkowski für die Durchführung dieser Untersuchungen und der Firma Th. Goldschmidt AG. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit danken.

Literatur

[1] Berg, R.: Die analytische Verwendung von 8-Oxychinolin und seiner Derivate, S. 3. Stuttgart: Ferdinand Enke-Verlag 1938. — [2] Gentry, C. H. R., and L. G. Sherrington: Analyst **75**, 17 (1950); vgl. diese Z. **131**, 361 (1950). — [3] Prodinger, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, S. 99. Stuttgart: Ferdinand Enke-Verlag 1954.

Dr. E. Ruf, in Fa. Th. Goldschmidt AG., Essen

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck,
in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit organischen Lösungsmitteln

Von
E. Bankmann und H. Specker

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Januar 1958)

Die Extraktion von Eisen(III)-chlorid aus salzsaurer Lösung mit Diäthyläther hat mehrere Nachteile. Diäthyläther ist sehr leicht flüchtig, bildet leicht Peroxyde, und der Verteilungskoeffizient ist für eine weitgehende Entfernung des Eisens durch eine Ausschüttelung nicht ausreichend. Außerdem tritt durch kleine Verunreinigungen im Äther (Peroxyde u. a.) oder durch photochemische Reaktionen teilweise Reduktion der Eisen(III)-ionen ein; die dabei entstehenden Eisen(II)-ionen sind aber mit diesem Äther nicht extrahierbar. — Einen Fortschritt brachte die Verwendung von Diisopropyläther an Stelle von Diäthyläther[2]. Deshalb erschien es aussichtsreich, das Verteilungsverhalten des Eisens mit einer großen Anzahl von organischen Lösungsmitteln systematisch zu prüfen. Dabei wurden im Hinblick auf die Spurenanreicherung in Eisenerzen sowie in Eisen und Stählen die Lösungsmittel mit extrem hohen Verteilungskoeffizienten für Eisen(III)-chlorid besonders eingehend untersucht und eine Deutung des Extraktionsmechanismus vorgeschlagen.

Experimentelles

Der Verteilungskoeffizient K gibt das Verhältnis der Gesamtkonzentration einer Substanz in der organischen Lösungsmittelphase zu der in der wäßrigen Phase an. Daraus ergibt sich die prozentuale Verteilung P der Substanz in der organischen Phase $P = 100 \cdot K/(1+K)$. Im Idealfall, wenn also nur eine Molekelsorte vorliegt, verteilt sich die gelöste Substanz entsprechend dem Verhältnis der Löslichkeiten in den beiden Phasen. Bei der Verteilung anorganischer Ionen hat man es jedoch fast ausschließlich mit nicht-idealen Verhältnissen zu tun. Durch Assoziation oder Dissoziation der gelösten Substanz, durch Lösungsmittelmolekeln und durch Zusätze können sich mehrere Molekelarten nebeneinander bilden. Jeder einzelnen Teilchenart kann man einen eigenen Verteilungskoeffizienten K zuordnen, der nur schwer zu bestimmen ist. Für die praktisch-analytische Anwendung interessiert jedoch nur die auf die gesamte Substanz bezogene Verteilungszahl oder der Extraktionskoeffizient $\alpha : \alpha = K \cdot V_o/V_w$.

Bei Volumengleichheit ist $\alpha \equiv K$. Analog zu P ist der Extraktionsgrad E gegeben als $E = 100 \times \alpha / (1 + \alpha)$. Für die analytische Praxis geben α und E die Verhältnisse anschaulich wieder; sie werden im folgenden zur Darstellung unserer Ergebnisse benutzt.

Die Eisenausschüttelungen wurden in zylindrischen, bis 100 ml graduierten Schüttelgefäßen aus Pyrexglas von etwa 150 ml Inhalt vorgenommen. Das Volumen der wäßrigen Ausgangslösung und der organischen Phase vor dem Schütteln war jeweils 25 ml. Die Schütteldauer war immer 1 min. Die Verteilungsgleichgewichte stellten sich innerhalb 30 sec praktisch vollständig ein, wie in mehreren Versuchsreihen festgestellt wurde.

Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase langsam in ein kleines Becherglas abgelassen und nach Vertreibung des hohen Säureüberschusses das Eisen entweder komplexometrisch mit Ammoniumthiocyanat als Indicator[11] oder photometrisch mit o-Phenanthrolin[9] bestimmt. War die wäßrige Phase nach dem Schütteln farblos oder nur mehr schwach gelb gefärbt, so wurde das Eisen nur in der wäßrigen Phase bestimmt. Im anderen Fall wurde das Eisen durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser aus der organischen Phase rückextrahiert und die vereinigten Wasserauszüge wurden komplexometrisch titriert. Sämtliche Untersuchungen wurden unter routinemäßigen Bedingungen bei Zimmertemperatur ausgeführt, bei stärkeren Wärmetönungen wurde Temperaturausgleich mit der Umgebung abgewartet.

Die Äther

Von den Äthern ist der Diäthyläther für die Extraktion von Eisen(III)-chlorid schon früher sehr eingehend untersucht worden. Aus 6 bis

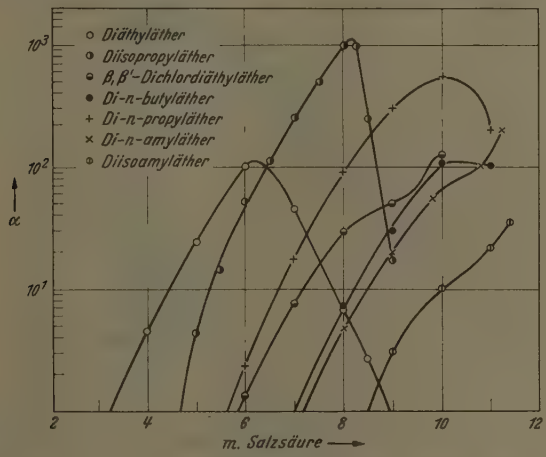


Abb. 1. Verteilung von $FeCl_3$ in verschiedenen Äthern. (Volumenverhältnis 25/25 ml; vorgegebene Eisenmenge 250 mg)

6,1 molarer Salzsäure läßt sich Eisen(III)-chlorid zu 99,3% extrahieren; das entspricht einem Extraktionskoeffizienten α von etwa 100. Günstiger liegen die Verhältnisse beim Diisopropyläther. Das Maximum der Extrak-

tion ist zwar nach höherer Säurekonzentration verschoben (s. Abb. 1); der Extraktionskoeffizient α ist aber um mehr als eine Zehnerpotenz größer. Auch die geringere Flüchtigkeit des Diisopropyläthers und seine kleinere Löslichkeit in der wäßrigen Phase bieten Vorteile gegenüber dem Diäthyläther. Demnach war zu erwarten, daß Äther mit noch größeren Molekulargewichten noch bessere Verteilungsverhältnisse ergeben würden. Das ist aber nicht der Fall, wie aus der Abb. 1 zu erkennen ist. Auch läßt sich die Frage, ob verzweigte oder gerade Ketten bei dem Verteilungsverhalten eine Rolle spielen, aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht beantworten. Bei den Propyläthern wirken die Verzweigungen genau umgekehrt wie bei den entsprechenden Amyläthern. Die Ausbildung der Maxima des Extraktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration bei den niedrigen Äthern ist durch die mit steigender Säurekonzentration zunehmende Löslichkeit dieser Äther in der wäßrigen Phase bedingt.

Ketone

Das Extraktionsverhalten der untersuchten Ketone ist in den Abb. 2 u. 3 dargestellt. Diese Ketone lassen sich leicht handhaben; sie bilden keine Peroxyde und sind nicht leicht flüchtig, die Phasen trennen sich

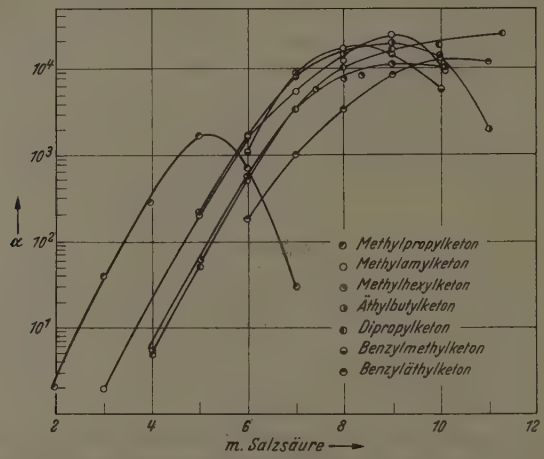


Abb. 2. Verteilung von $FeCl_3$ in verschiedenen Ketonen. (Volumenverhältnis 25/25 ml; vorgegebene Eisenmenge 200 mg)

sehr schnell. Der Extraktionskoeffizient ist etwa zwei Zehnerpotenzen höher als beim Diäthyläther unter denselben Bedingungen. Dadurch erreicht man durch eine Ausschüttelung eine Extraktion von Eisen(III)-chlorid zu 99,99% unter einfach zu handhabenden Bedingungen. Die

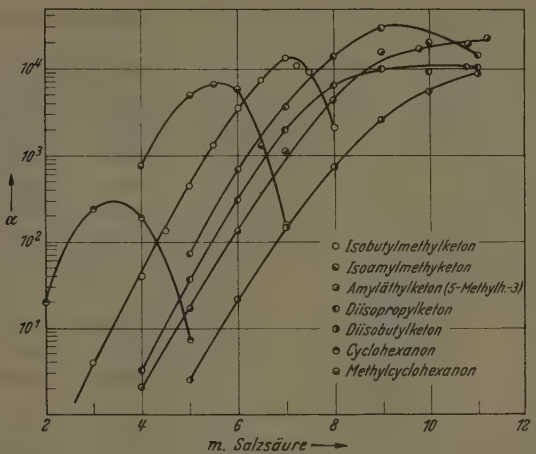


Abb. 3. Verteilung von $FeCl_3$ in verschiedenen Ketonen. (Volumenverhältnis 25/25 ml; vorgegebene Eisenmenge 200 mg)

Ausbildung der Maxima in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bei den niedrigen Ketonen ist wie bei den Äthern durch die zunehmende Löslichkeit mitsteigender Salzsäurekonzentration bedingt. Diese Erscheinung ist besonders beim Cyclohexanon ausgeprägt, das schon mit 5 n Säuren völlig mischbar ist.

Wegen des sehr günstigen Verteilungsverhaltens des dreiwertigen Eisens in höheren Ketonen wurde das Isobutylmethylketon eingehender untersucht. Die Abhängigkeit des Extraktionskoeffizienten von der vorgelegten Eisenmenge zeigt die Abb. 4. Bei höherer Salzsäurekonzentration

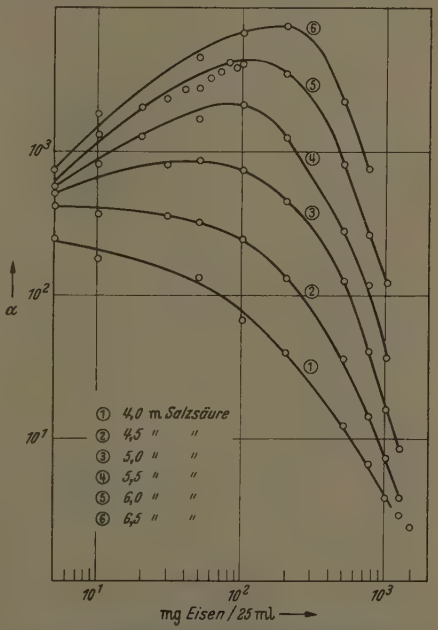


Abb. 4. Abhängigkeit des Extraktionskoeffizienten von der Eisenmenge. (Isobutylmethylekton)

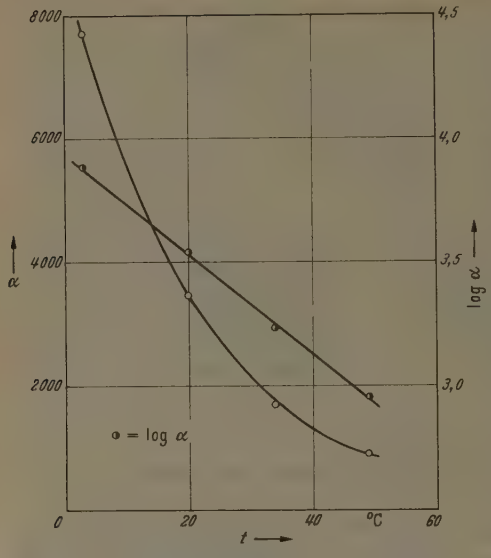


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Extraktionskoeffizienten. (Isobutylmethylketon; 6 m Salzsäure; 200 mg Eisen)

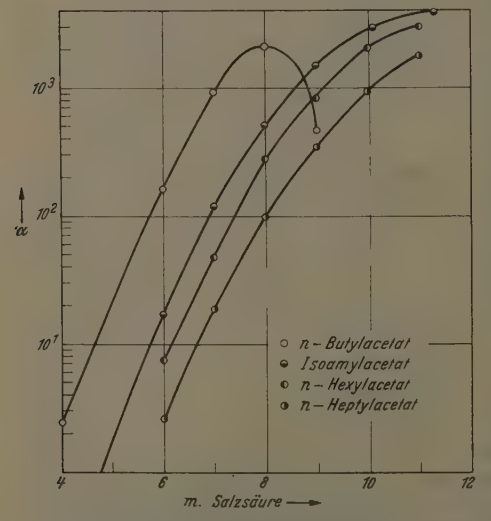


Abb. 6. Verteilung von $FeCl_3$ in verschiedenen Estern. (Volumenverhältnis 25/25 ml; vorgegebene Eisenmenge 200 mg)

steigt α mit zunehmender Eisenmenge zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt dann infolge Sättigung der organischen Phase wieder ab. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Diisopropyläther, bei dem ein ähnliches Verhalten festgestellt wurde. Eine Deutung dieses Verhaltens wird erst nach genauer Kenntnis des Extraktionsmechanismus möglich sein. Die Eisenextraktion ist stark temperaturabhängig; der Extraktionskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur exponentiell ab. In der Abb. 5 ist die Abhängigkeit des Extraktionskoeffizienten von der Temperatur eingetragen. Für die Praxis ist aber der Temperatureinfluß von geringer Bedeutung; er macht sich bei 20 $\pm 5°$ C bei der prozentualen Extraktion nur in der zweiten Dezimale bemerkbar.

Die Ester

Auch die Ester der Essigsäure lassen sich zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid aus salzsaurer Lösung benutzen. Die Extrak-

tionskoeffizienten liegen zwischen den mit Äthern und mit Ketonen gemessenen (s. Abb. 6). Sie ergeben für eine praktische Anwendung gegenüber den Ketonen keine Vorteile.

Tabelle 1. *Tributylphosphat*
Abhängigkeit der Eisenverteilung von der Salzsäurekonzentration (200 mg Eisen)

Nr.	Molarität der Salzsäure	V_o/V_w	α	E (%)
1	1	25 : 25	3,8	79,1
2	2	25,5 : 24,5	145	99,3
3	3	26 : 24	1750	$99{,}94_2$
4	3,5	26,5 : 23,5	5700	$99{,}98_2$
5	4	27 : 23	8500	$99{,}98_3$
6	4,9	28 : 22	42000	$99{,}997_6$
7	5	28 : 22	36500	$99{,}997_2$
8	6	28 : 22	57000	$99{,}998_2$
9	7	28,5 : 21,5	66500	$99{,}998_5$
10	7,3	29 : 21	66500	$99{,}998_5$
11	8	29,5 : 20,5	73000	$99{,}998_6$
12	9	30 : 20	80000	$99{,}998_7$
13	9,8	30,5 : 19,5	115000	$99{,}9991_2$
14	10	31 : 19	100000	99,999
15	11	31,5 : 18,5	133000	$99{,}9992_5$

Tabelle 2. *Triamylphosphat*
Der Extraktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration (200 mg Eisen)

Nr.	Molarität der Salzsäure	V_o/V_w	α	E (%)
1	1	26 : 24	2,0	67,0
2	2	26 : 24	60	98,4
3	3	27 : 23	1200	$99{,}91_7$
4	4	27 : 23	8000	$99{,}98_7$
5	5	27 : 23	47000	$99{,}997_8$
6	6	28 : 22	115000	$99{,}9991_2$
7	7	28 : 22	200000	99,9995
8	8	28 : 22	800000	$99{,}9998_7$
9	9	28,5 : 21,5	nicht bestimmbar	>99,9999
10	10	29 : 21	nicht bestimmbar	>99,9999
11	11	30 : 20	nicht bestimmbar	>99,9999

Völlig neue Verhältnisse liegen bei einer besonderen Gruppe von Estern, den Phosphorsäuretrialkylestern, vor. Tributylphosphat wurde in letzter Zeit mehrfach für extraktive Trennungen verwendet[1, 3, 6, 7, 12]. Die Extraktion von Eisen(III)-chlorid aus halogenwasserstoffsaurer Lösung mit Tributylphosphat wurde unseres Wissens in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben. Im Vergleich zu den Estern der Essigsäure ist der Extraktionskoeffizient um mehrere Zehnerpotenzen höher. Durch eine

einzige Ausschüttelung werden mehr als 99,999% Eisen extrahiert (Tab. 1, S. 23). Noch günstiger liegen die Verhältnisse beim Triamylphosphat. Hier ergeben sich Werte für α größer als 10^6, wodurch in einem Arbeitsgang mehr als 99,9999% Eisen extrahiert werden (Tab. 2, S. 23)*.

In der Abb. 7 sind die Extraktionskoeffizienten der beiden Phosphorsäureester im Vergleich mit einzelnen Vertretern der anderen, von uns untersuchten Verbindungsklassen dargestellt.

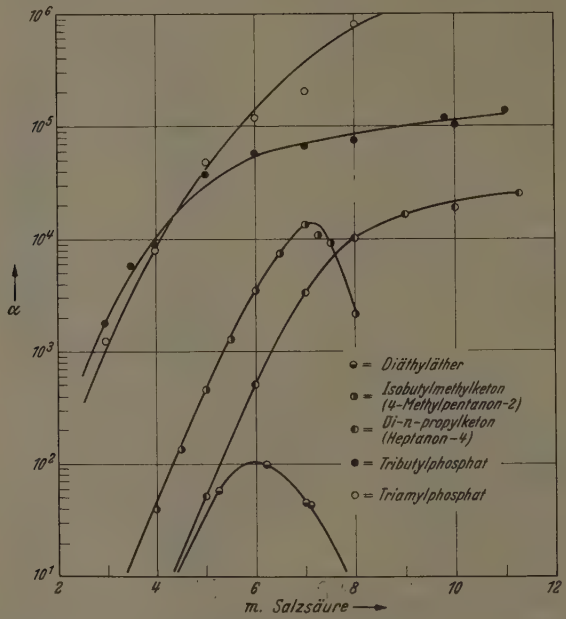


Abb. 7. Verteilung von $FeCl_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln. (Volumenverhältnis 25/25 ml; vorgegebene Eisenmenge 200 mg)

Bemerkungen zum Extraktionsmechanismus

Das Eisen wird, wie analytische Bestimmungen ergeben haben, bekanntlich aus salzsaurer Lösung mit organischen Lösungsmitteln stets als Tetrachloroeisen(III)-säure, $H[FeCl_4]$, extrahiert. Diese Annahme

* Die Extraktion des Eisens ist hier so weitgehend, daß bei der Bestimmung des Eisens mit Phenanthrolin in der wäßrigen Phase die Nachweisgrenze[5] (0,02 μg/ml für Einzelmessungen) unterschritten wird. Eine Überprüfung der Ergebnisse erfolgte durch Zugabe von jeweils 25 μg Eisen zur wäßrigen ausgeschüttelten Phase. Die eingesetzten Eisenmengen wurden quantitativ wiedergefunden und damit der extrem hohe Extraktionskoeffizient bestätigt.

findet besonders in den Absorptionsspektren der organischen Phasen eine starke Stütze. Die Spektren sind im sichtbaren Spektralbereich auch bei sehr wechselnden Bedingungen (Konzentration der Salzsäure oder des Eisens, verschiedene organische Lösungsmittel) in der äußeren Form immer identisch (Abb. 8). Sie stimmen sehr gut mit dem Spektrum von geschmolzenem Kaliumtetrachloroferrat(III) und mit dem Spektrum des

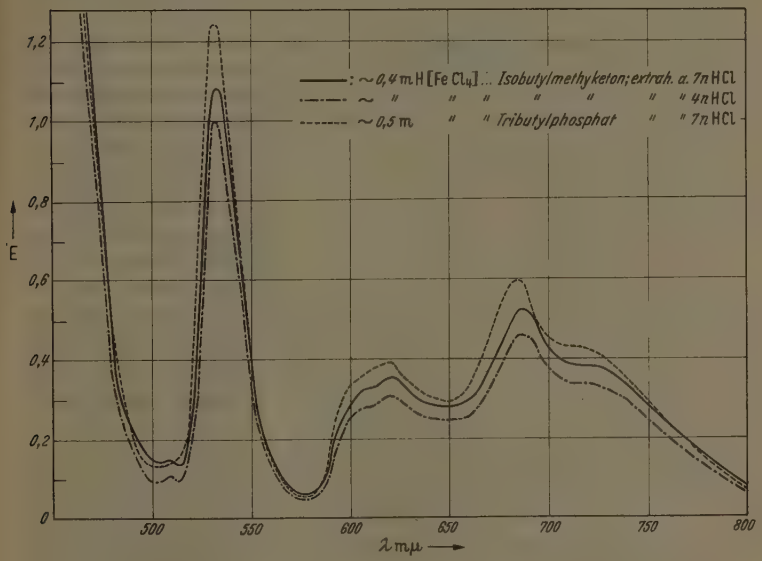


Abb. 8. Absorptionsspektren (Spektralphotometer: Unicam SP 600; d = 2 cm)

in Äther und Dibromäthern gelösten $K[FeCl_4]$ überein[4]. Auch die Remissionsspektren von Methylammonium- und Tetramethylammoniumtetrachloroferrat(III) sind mit den Lösungsspektren der extrahierten Eisenverbindung identisch[10]. Dagegen zeigen die Spektren von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Isobutylmethylketon und in salzsaurer Lösung ein völlig anderes Aussehen. Auch in starker Salzsäure sind die für das $[FeCl_4]^-$-Ion charakteristischen Banden nicht zu erkennen (Abb. 9). Erst in höchst konzentrierten Salzsäurelösungen (16 m) zeigt das Spektrum nach früheren Untersuchungen[4] eine Andeutung der stärksten Absorptionsbande (532 mμ) des Tetrachloroferrats. Für den Extraktionsmechanismus kann man daher annehmen, daß das bereits in sehr kleiner Konzentration in der wäßrigen Phase vorhandene $[FeCl_4]^-$ beim Schütteln von der organischen Phase aufgenommen wird; das gestörte Gleich-

gewicht in der wäßrigen Phase stellt sich dann sehr schnell wieder ein. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis praktisch alles Eisen als Tetrachloroferrat extrahiert ist.

Inwieweit Lösungsmittelmolekeln koordinativ eingreifen und den Tetrachlorokomplex stabilisieren, läßt sich aus den vorliegenden Absorptionsspektren und anderen Versuchsergebnissen nicht eindeutig beantworten. Alle für die Eisenextraktion geeigneten Lösungsmittel enthalten die analogen Gruppierungen R_2O, R_2CO oder $(RO)_3PO$, welche die Bildung von Oxoniumsalzen möglich erscheinen lassen. Verbindungen dieser Art sind in großer Anzahl bekannt. Darüber wird später nach Untersuchung der Infrarotspektren berichtet. Die extrem hohen Verteilungskoeffizienten bei den Phosphorsäureestern legen die Annahme nahe, daß das Lösungsmittel eingreift, etwa in Form einer Verbindung, wie sie vor kurzem bei der Extraktion von Zirkoniumtetrachlorid mit Tributylphosphat beschrieben worden ist[6].

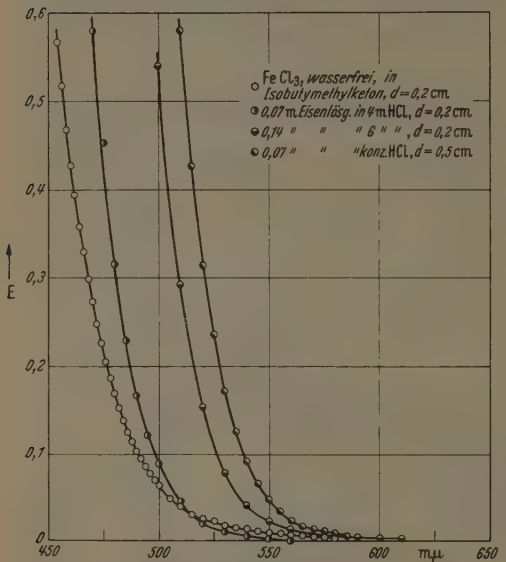


Abb. 9. Absorptionsspektren

Bei der Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit Äthern und Ketonen aus halogenidhaltigen Lösungen gehen gewisse Mengen Wasser mit in die organische Phase. Beim Isopropyläther ist für die extrahierte Tetrachloroeisen(III)-säure die empirische Formel $H[FeCl_4] \cdot 4—5\ H_2O$ angegeben worden. In welcher Weise das Wasser an die Komplexsäure gebunden ist, läßt sich noch nicht eindeutig beantworten. Gewöhnlich ändert sich das Absorptionsspektrum eines Komplexes bei koordinativer Bindung von Wasser an das Zentralatom sehr merklich. Das Spektrum der aus der wäßrigen Phase extrahierten Eisenverbindung stimmt aber mit dem wasserfreien, festen Kaliumtetrachloroferrat(III)[4] überein. Daraus kann man schließen, daß das gesamte Wasser an das Hydroniumion gebunden ist. Eine weitere Stütze für diese Annahme ist die gute Extra-

hierbarkeit von Eisen aus wäßrigen Lösungen mit Lithium-, Magnesium- oder Calciumchlorid. Diese Kationen besitzen hohe Hydratationsenergien und große Hydratationszahlen. Die Hydratation nimmt in der Reihenfolge Li>Na>K>Rb>Cs und Mg>Ca>Sr>Ba ab. Damit steht die sehr ungünstige Verteilung von Eisen(III)-ionen aus konzentrierten Lösungen von Cäsium- und Bariumchlorid in guter Übereinstimmung. Schließlich führten auch Überführungsmessungen bei der Elektrolyse von Ätherextrakten aus salzsauren Eisen(III)-chloridlösungen[9] zu dem Ergebnis, daß das gesamte Wasser an die Hydroniumionen gebunden ist.

Der gesamte Extraktionsmechanismus läßt sich auf eine Konkurrenz um die Hydratwassermolekeln zurückführen. Ein Überangebot an „freiem Wasser" kehrt die Extraktionsrichtung um, das Eisen wird „rückextrahiert". Man kann demnach von einem „Aussalzen" des Eisens aus der wäßrigen in die organische Phase durch den hohen Hydratwasserbedarf der Hydroniumionen bzw. einiger Alkali- oder Erdalkaliionen sprechen.

Zusammenfassung

1. Es werden neue Untersuchungen über die Extraktion des dreiwertigen Eisens mit organischen Lösungsmitteln aus wäßrigen, salzsauren Lösungen mitgeteilt. Im Vergleich zu dem bekannten Ätherverfahren ergeben sich bei höheren Ketonen und Estern erheblich höhere Verteilungskoeffizienten. Bei einer besonderen Gruppe von Estern, den Phosphorsäuretrialkylestern $(RO)_3PO$, [R = n-Butyl, n-Amyl] lassen sich durch eine Ausschüttelung mehr als 99,9999% Eisen entfernen. Das entspricht einem Verteilungskoeffizienten von 10^6. Höhere Alkohole sind zur Eisenextraktion weniger geeignet.

2. Der Verteilungskoeffizient ist von der Konzentration der Salzsäure abhängig. Höhere Konzentrationen bewirken allgemein höhere Verteilungskoeffizienten.

3. Die Salzsäure kann ganz oder teilweise durch Chloride (LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) ersetzt werden.

4. Die Eisenverteilung ist temperaturabhängig; der Verteilungskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab.

5. Mit zunehmender Eisenmenge steigt in den untersuchten Systemen der Verteilungskoeffizient zunächst an, durchläuft ein Maximum und nimmt bei höherer Konzentration wieder ab.

6. Das Eisen wird als Tetrachloroferrat(III) ($H[FeCl_4]$) extrahiert, wie besonders aus den Absorptionsspektren bestätigt wird. Mitextrahiertes Wasser ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht an das Zentralatom Eisen, sondern an das Säurewasserstoffion gebunden. Die Extraktion des Eisens kann im wesentlichen auf ein „Aussalzen" zurückgeführt werden.

Literatur

[1] Aven, M., u. H. Freiser: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 412 (1952); vgl. diese Z. **138**, 219 (1953). — [2] Dodson, R. W., G. J. Forney u. E. H. Swift: J. Amer. chem. Soc. **58**, 2573 (1936). — [3] Eberle, A. R., u. M. W. Lerner: Analyt. Chemistry **27**, 1551 (1955); vgl. diese Z. **151**, 379 (1956). — [4] Friedman, H. L.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 5 (1952). — [5] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [6] Levitt, A. E., u. H. Freund: J. Amer. chem. Soc. **78**, 1545 (1956). — [7] Melnick, L. M., u. H. Freiser: Analyt. Chemistry **27**, 462 (1955); vgl. diese Z. **149**, 147 (1956). — [8] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, New York, 1950, S. 375. — [9] Savolainen, J. E.: unveröffentlicht; zitiert in J. physic. Chem. **60**, 901 (1956). — [10] Schläfer, H. L.: Z. physik. Chem., N. F. **3**, 222 (1955). — [11] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, 2. Aufl., S. 72. Stuttgart: F. Enke 1956. — [12] Warf, J. C.: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3257 (1949).

Prof. Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Institut für Spektrochemie, Marsbruchstr. 186

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions

Part IX*

By

Hari Gopal Mukerjee

(Eingegangen am 6. Januar 1958)

In our previous communication[5] qualitative separation of Cu-Cd using different electrolytes has been described. This paper deals with the separation of Cu-Cd in hydrochloric acid medium, with special reference to the effect of concentration of the ions to be separated and to the effect of concentration of the carrier electrolyte.

It has been observed that the characteristic migration of each cation is neither affected by the presence of other cations nor by its concentration. On the other hand, concentration of the carrier electrolyte has a marked effect on the movement of the ions to be separated. In the case of hydrochloric acid as carrier electrolyte Cd moves as a simple cation in the acid range of lower concentration, while it moves as a complex-anion in acid range of higher concentration and there is a certain acid concentration (isoelectric point) at which Cd does not move at all. It has also been observed that Cu moves as a cation in the acid range of lower concentration and at a certain acid concentration, Cu practically remains at the point of start, while Cd moves as an anionic complex. The ionophoretic experiment has been tried at a higher acid concentration to have the movement of Cu as an anionic complex, but the experiment

* Part VIII: cf. Z. anal. Chem. **159**, 287 (1957/58).

could not be carried out as the strip of paper used for the experiment broke under the acid strength. Thus, by varying the concentration of the carrier electrolyte the sign of the charge of many ions can be changed and determined. Hence, this is found to be a suitable technique for the separation of ions.

The movement of a number of metallic ions in hydrochloric acid was examined by LEDERER[3] using the DURRUM[1,2] technique. The isoelectric point of cadmium chloride was found to be in the region of 0.5 N hydrochloric acid.

An attempt of measuring the mobility of Cu^{2+} was also made by MCDONALD, URBIN and WILLIAMSON[4].

It has been observed that whereas with 0.067 N and 0.05 N hydrochloric acid both Cu and Cd move towards cathode as simple cations, with 0.1 N hydrochloric acid Cd practically remains at the point of start, while Cu migrates as usual towards cathode. With 0.2 N and 0.25 N hydrochloric acid, Cd moves towards anode as anionic complex whereas Cu moves towards cathode with much slower speed. With 0.33 N hydrochloric acid, Cd moves towards anode as usual and Cu remains practically at the point of start. With 0.5N hydrochloric acid the experiment could not be continued as the paper could not stand high acid concentration.

Experimental Procedure

The same apparatus was used and the same experimental procedure was followed as previously reported. Aqueous solutions of copper sulphate and cadmium chloride containing 6.42 g Cu/100 ml and 6.3 g Cd/100 ml respectively were prepared. Cu and Cd solutions of various concentration were prepared from these solutions by diluting with known volume of water. The mixtures having Cu-Cd ratio as 100 : 100; 50 : 50; 25 : 25; 100 : 50; 100 : 25; 50 : 25; 50 : 100 and 25 : 100 and hydrochloric acid approximately 0.5 N, 0.33 N, 0.25 N, 0.2 N, 0.1 N, 0.067 N and 0.05 N strength have been prepared.

The distances in mm traversed by the ions for 12 hours' run are given below their respective names in Table 1. A negative sign indicates migration towards the cathode and no sign (positive) towards the anode.

It has been observed that it is difficult to obtain reproducible results unless various factors such as size of the drop, the treatment and the wetness of the paper, the temperature, voltage, time etc. are strictly controlled.

Though the distances traversed in each case varied to a great extent due to slight alteration in any of the conditions of experiment, various valuable inferences could be drawn from the experiments in spite of various difficulties.

It has also been observed that the size of the well-defined compact zone depends upon the concentration of the carrier electrolyte as well as upon the nature of the ion studied. With dilution of the carrier

Table 1. *Cu-Cd Ratio is Given in the Parenthesis. The Distances in mm Traversed by the Ions are Given below their Respective Names*
[100 = 0,03 g of Cu or Cd per ml approx., 50 = 0,015 g of Cu or Cd per ml approx., 25 = 0,008 g of Cu or Cd per ml approx.]

Normality of hydrochloric acid (carrier electrolyte)	Cu (100)	Cd (100)	Cu (50)	Cd (50)	Cu (25)	Cd (25)	Cu (100)	Cd (50)
0.05	−66 to −131,	−20 to −55	−62 to −144,	−18 to −56	−66 to −140,	−21 to −46	−69 to −120,	−12 to −22
0.067	−60 to −120,	−23 to −50	−56 to −120,	−10 to −31	−47 to −81,	−5 to −28	−34 to −90,	−10 to −24
0.1	−50 to −80,	−14 to 10	−48 to −85,	8 to −12	−37 to −69,	−11 to 10	−27 to −81,	−10 to 10
0.2	−30 to −54,	−8 to 16	−28 to −50,	10 to 27	−30 to −46,	15 to 27	−20 to −42,	10 to 22
0.25	−16 to −50,	10 to 20	−18 to −47,	16 to 30	−23 to −39,	16 to 29	−17 to −40,	12 to 24
0.33	1 to −16,	20 to 30	−5 to −24,	22 to 35	−2 to −24,	19 to 30	3 to −21,	17 to 33

Normality of hydrochloric acid (carrier electrolyte)	Cu (100)	Cd (25)	Cu (50)	Cd (100)	Cu (50)	Cd (25)	Cu (25)	Cd (100)
0.05	−60 to −146,	−10 to −26	−56 to −138,	−13 to −30	−68 to −132,	−15 to −34	−59 to −112,	−17 to −23
0.067	−45 to −130,	−10 to −19	−49 to −126,	−8 to −26	−57 to −116,	−10 to −31	−40 to −96,	−7 to −19
0.1	−40 to −72,	−9 to 8	−40 to −68,	−9 to 14	−30 to −56,	−5 to 15	−38 to −67,	−4 to 20
0.2	−26 to −48,	10 to 25	−28 to −52,	7 to 24	−26 to −45,	10 to 20	−27 to −50,	8 to 30
0.25	−20 to −40,	17 to 30	−17 to −37,	15 to 30	−19 to −30,	17 to 23	−22 to −42,	14 to 30
0.33	1 to −20,	21 to 40	2 to −18,	17 to 36	−3 to −27,	18 to 25	4 to −23,	16 to 32

electrolyte the zone becomes diffused and long, probably because of greater diffusion of the ion studied. It has also been observed that diffusion varies with time and the ion studied.

Summary

Cu-Cd can be electrophoretically separated with hydrochloric acid as the carrier electrolyte. Neither the concentration of the ion studied nor the presence of other cations has any effect on the movement of the ion. Direction of the movement and the size of the migration zone depend upon the ion to be electrophorised and the concentration of hydrochloric acid, the carrier electrolyte.

Acknowledgment. The author is indebted to Prof. R. N. Das, Head of the Department of Chemistry, Scottish Church College, Calcutta, for giving laboratory facilities for the work.

References

[1] Block, R. J., E. L. Durrum and G. Zweig: A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. — [2] Durrum, E. L.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2943 (1950). — [3] Lederer, M.: An Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods. Amsterdam: Elsevier Publishing Co. 1955. — [4] McDonald, H. J., M. C. Urbin and M. B. Williamson: Science **112**, 227 (1950). — [5] Majumdar, A. K., and H. G. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 547 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 441 (1957).

Prof. H. G. Mukerjee, 3 Lake Place, Calcutta-29, India

Chemical Laboratories, B. R. College, Agra University (India)

Studies in Bivalent Chromium Salts

Part V*

Estimation of Potassium Chromate, Potassium Persulphate, Potassium Periodate, Ferric Iron, Sodium Peroxide, and Hydrogen Peroxide, by the Oxidation of Leuco-Methylene Blue

By

J. P. TANDON and R. C. MEHROTRA

(Eingegangen am 20. Januar 1958)

It has already been shown by the authors[4], that dyes, capable of yielding leuco-compounds, can be reduced by chromous sulphate. When an acidified solution of the colourless leuco-dye is treated with an oxidising agent, the dye is regenerated, which can again be reduced by chromous sulphate. Thus, it becomes possible to estimate the above oxidising agents.

ATACK[1] used this method for the estimation of chromate, by titrating the resulting methylene blue with titanous chloride. Recently SORGE and UEBERREITER[2] have estimated organic peroxide using leuco-methylene blue.

Experimental

Materials used. Ferrous ammonium sulphate, potassium chromate, potassium periodate (B.D.H., A.R.), potassium persulphate (Merck, G.R.), hydrogen peroxide (B.D.H., 20 vols.) and sodium peroxide (E. Merck) were used.

Other reagents were prepared as described already[3]. Sodium peroxide solution was stabilised by boric acid as described by VOGEL.

Estimation of Potassium Chromate, Potassium Persulphate, Potassium Periodate and Ferric Iron

Method. 50–75 ml of about 0.7% methylene blue solution, 4 ml of hydrochloric acid and 25–35 ml of 10 N sulphuric acid were taken into a conical flask and carbon dioxide bubbled. Chromous sulphate solution was then run in slowly, till the dye reduced completely. 10 ml of the oxidising agent solution were then added and after waiting for two minutes, titrated with chromous sulphate solution. The rapid current of carbon dioxide was maintained all the time during the titration. Results of estimations are shown in Table 1.

---

* Part IV: cf. Z. analyt. Chem. **159**, 422 (1958).

Table 1. *Potassium Chromate*

N.	Iron eq. of 1 ml of $CrSO_4$ solution	ml of $CrSO_4$ solution required for the reduction of regenerated dye	Iron eq. corresponding to (3)	Wt. of oxidising agent found in 10 ml of the soln.	Wt. of oxidising agent actually present
	g		g	g	g
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1.	0.005167	17.40	0.08990	0.1038	0.1034
2.	0.005408	16.60	0.08977	0.1037	0.1034

$$K_2CrO_4 + 3\,CrSO_4 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O$$

Potassium Persulphate

1.	0.005076	8.20	0.04163	0.1004	0.1003
2.	0.004780	8.80	0.04207	0.1014	0.1016

$$K_2S_2O_8 + 2\,CrSO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$$

Potassium Periodate

1.	0.004861	9.80	0.04765	0.02446	0.02438
2.	0.004780	12.10	0.05784	0.02968	0.02952

$$KIO_4 + 8\,CrSO_4 + 4\,H_2SO_4 = KI + 4\,Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O$$

Ferric Iron

1.	0.005076	11.25	0.05711	0.05711	0.05736
2.	0.004861	11.80	0.05736	0.05736	0.05736

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,CrSO_4 = 2\,FeSO_4 + Cr_2(SO_4)_3$$

Estimation of Sodium and Hydrogen Peroxide

Method. The above method was followed here, too. The percentage of sodium or hydrogen peroxide in the sample was found out by permanganate method also. Results are shown in Table 2.

Table 2. *Sodium Peroxide*

N.	Iron eq. of 1 ml of $CrSO_4$ solution	ml of $CrSO_4$ solution required for the reduction of regenerated dye	Iron eq. corresponding to (3)	Wt. of oxidising agent found in 10 ml of the soln.	Wt. of oxidising agent in 10 ml of the soln., found by $KMnO_4$ method
	g			g	g
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1.	0.004780	10.10	0.04828	0.03363	0.03377
2.	0.004780	10.15	0.04852	0.03378	0.03377

$$Na_2O_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

Hydrogen Peroxide

1.	0.004861	16.25	0.07899	0.02398	0.02391
2.	0.005032	15.70	0.07900	0.02398	0.02391

$$H_2O_2 + 2\,CrSO_4 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$$

Summary

It has been demonstrated that colourless leuco-methylene blue is oxidised back quantitatively to the original dyestuff, by various oxidising agents. The methods for the estimation of potassium chromate, potassium persulphate, potassium periodate, ferric iron, sodium and hydrogen perioxide have been worked out by estimating the oxidised leuco-dye with chromous sulphate.

The authors express their gratitude to the college authorities for providing the necessary facilities for work.

References

[1] Atack, F. W.: Analyst **38**, 99 (1913); cf. Z. analyt. Chem. **58**, 222 (1919). — [2] Sorge, G., and K. Ueberreiter: Angew. Chem. **68**, 486 (1956); cf. Z. anal. Chem. **155**, 434 (1957). — [3] Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra: Z. analyt. Chem. **158**, 20 (1957). — [4] Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra: Z. analyt. Chem. **158**, 189 (1957).

Dr. R. C. Mehrotra, Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow (India)

Chemical Laboratories, B. R. College, Agra University (India)

Studies in Bivalent Chromium Salts

Part VI*

Estimation of Mercury, Antimony, Bismuth, Gold, Platinum, Selenium and Tellurium in the Elementary Form, after Reduction with Chromous Sulphate

By

J. P. Tandon and R. C. Mehrotra

(Eingegangen am 20. Januar 1958)

Methods, based on the reduction of the above to the elementary state by chromous sulphate have been described. The quantitative nature of the reactions has been shown by comparative procedures and the above, therefore, provide alternative methods for the estimation of the metals indicated.

Experimental

Materials used. Mercuric chloride, antimony potassium tartrate (B.D.H., A.R.), bismuth nitrate (German), gold and platinum chloride (Johnson), selenium dioxide (B.D.H., L.R.) and telluric acid (B.D.H., A.R.) were used.

The chromous sulphate reagent was prepared as described in the earlier communications[21].

* Part V: cf. Z. anal. Chem. **162**, 31 (1958).

Estimation of Mercury

Rienäcker[17] showed that mercury can be determined by means of chromous chloride in acetic and hydrochloric acid solutions. However, the results were not quantitative and a variable over-consumption of chromous salt was observed. This was shown to be due to the presence of finely divided mercury. Döring[5], Traube, Burmeister and Stahn[23] and Asmanow[1] also showed that finely divided metals catalyse the decomposition of chromous sulphate. Asmanow[1] later on found that large quantities of chloride accelerate the reaction between chromous chloride and hydrogen ions. It was, therefore, suggested to titrate chloride free mercuric sulphate with chromous sulphate. Thus it is clear that mercury cannot be determined with great accuracy, even potentiometrically.

Recently Lingane and Kline[14] reduced mercuric chloride with hydrazine and estimated it volumetrically. In the present attempt mercuric chloride was reduced with chromous sulphate, and the metallic mercury so obtained, was weighed as such and also estimated volumetrically.

Method. 25 ml of mercuric chloride solution containing 4 ml of concentrated hydrochloric acid were treated with 40 to 50 ml of chromous sulphate solution in two or three instalments. The metallic mercury started settling at once and the supernatant liquid became clear, in which complete precipitation was finally checked by adding more of chromous sulphate solution. It was filtered in a sintered crucible, washed with water until free from chloride and sulphate ions and finally with alcohol and ether. The amount of mercury obtained was determined gravimetrically. Alternatively, the mercury precipitated in the reaction can be estimated volumatrically, by the procedure described by Lingane and Kline[14] (Results see Table 1).

Table 1

	Weight of mercury found g		Weight of mercury actually present g
	gravimetrically	volumetrically	
1.	0.1842	0.1845	0.1849
2.	0.1846	0.1841	0.1849
3.	0.1822	0.1815	0.1824
4.	0.1820	0.1815	0.1824

Estimation of Antimony and Bismuth

Kurtenacker and Fürstenau[10] studied the reduction of arsenic and antimonic acids by sulphurous acid. Zintl and Wattenberg[28] described a potentiometric method for the determination of arsenic and antimony in the presence of each other. Schloffer[18] reduced bismuth salts with chromous chloride and estimated it potentiometrically. Busev[4] also titrated it potentiometrically with chromous salt at room temperature in an atmosphere of carbon dioxide. In the present investigation the antimony and bismuth solutions were reduced with chromous sulphate, and the metals so obtained, were weighed as such.

Method. 25 ml of antimony potassium tartrate or bismuth nitrate solution, containing 8–10 ml of concentrated hydrochloric acid were reduced with 40–50 ml of chromous sulphate solution. After half an hour the solution was boiled for five minutes and then cooled. It was tested for complete reduction and about 10 ml of the reagent were added in excess. Subsequently, it was filtered in a sintered crucible, washed with water and then with alcohol. After drying at 110° C it was finally weighed.

For the sake of comparison the antimony and bismuth were estimated in the same volumes of the solution by standard gravimetric procedures (Results see Table 2).

Table 2

	Antimony		Bismuth	
	Weight of metal found g	Weight of metal actually present g	Weight of metal found g	Weigh of metal actually present g
1.	0.1128	0.1134	0.1152	0.1155
2.	0.1131	0.1134	0.1150	0.1155
3.	0.1102	0.1107	0.1187	0.1191
4.	0.1104	0.1107	0.1187	0.1191

Estimation of Gold and Platinum

Winkler[25] used hydroxylamine or hydrazine for the reduction of auric chloride. Vanino and Seemann[24] reduced auric chloride with hydrogen peroxide and formaldehyde in alkaline solution, whereas Lenher[11] used pyrogallol, hydroquinone, and metol. Stähler[19] reduced a concentrated solution of auric chloride with a few drops of titanous chloride and obtained a violet powder of titanic oxide coloured with colloidal gold. Rienäcker[17], Zintl and Rienäcker[26] and Zintl, Rienäcker and Schloffer[27] estimated gold potentiometrically either alone or in presence of other metals.

Meyer and Locher[15] reduced platinum solution with hydroxylamine, whereas Gutbier and Hofmeier[7] used hydrazine hydrate for reduction. Tarugi[22] used hydrazine sulphate and Berzelius[2] reduced with sodium formate. In the present investigation gold and platinum solutions were reduced with chromous sulphate, and the metals so obtained, were weighed as such.

Method. 25 ml of gold chloride or chloroplatinic acid solution were reduced slowly with 30–40 ml of chromous sulphate solution. In the case of gold a dark brown precipitate is formed, which has a tendency to coagulate and settle down immediately; whereas in the case of platinum a black precipitate of metallic platinum is obtained. The solution was heated on the water-bath for about three hours. It was then cooled and tested for complete precipitation. The precipitate was filtered off in a sintered crucible, washed with water and then with alcohol, dried at 110° C and weighed.

For comparison the same volumes of gold and platinum solution were reduced with hydroquinone and formic acid respectively (Results see Table 3).

Table 3

	Gold		Platinum	
	Weight of metal found by reduction with chromous sulphate g	Weight of metal found by reduction with hydroquinone g	Weight of metal found by reduction with chromous sulphate g	Weight of metal found by reduction with sodium acetate and formic acid g
1.	0.0854	0.0855	0.1040	0.1044
2.	0.0850	0.0855	0.1041	0.1044
3.	0.0850	0.0855	0.1042	0.1042

Estimation of Selenium and Tellurium

Gutbier[6] used hydrazine and hydroxylamine salts for the reduction of selenium solution whereas Keller[9] reduced with ferrous sulphate. Muraki[16] titrated selenous acid potentiometrically with chromous sulphate and Suseela[20] reduced it with hydrazine sulphate. Bode and Stemmer[3] reduced quadri- and hexa-valent selenium with sulphur dioxide.

Jannasch[8] reduced tellurous and telluric acids with ammoniacal solution of hydroxylamine, and Gutbier[6] used hydrazine. Lenher and Homberger[12] used sulphur dioxide and hydrazine hydrochloride for reduction. Lenher and Kao[13] seperated selenium and tellurium in hydrochloric acid solution by sulphur dioxide.

In the present investigation selenous and telluric acid solutions were reduced with chromous sulphate and the precipitates so obtained, were weighed as such.

Method for Selenium. 25 ml of the selenous acid solution, containing about 3 g of sodium chloride and 6 ml of concentrated hydrochloric acid were reduced slowly with 40–50 ml of chromous sulphate solution. The solution was stirred occasionally and left for a period of four hours. During this time about 20 ml of the reagent were also added so as to precipitate selenium completely. The solution was left overnight and then heated on the water-bath for about half an hour. The precipitate settled down completely and the supernatant liquid became clear. It was cooled, tested for complete precipitation and filtered in a sintered crucible. It was washed with water and finally with alcohol and ether and dried at 105° C. Results are shown in Table 4.

Table 4

	Selenium		Tellurium	
	Weight of metal found g	Weight of metal actually present g	Weight of metal found g	Weight of metal actually present g
1.	0.1784	0.1792	0.1152	0.1148
2.	0.1782	0.1792	0.1150	0.1148
3.	0.1772	0.1780	0.1366	0.1365
4.	0.1774	0.1780	0.1364	0.1365

Some difficulty was however experienced with colloidal selenium. If the solution was filtered the same day, low results were obtained.

Method for Tellurium. The method was essentially the same as that described for antimony and bismuth (Results see Table 4).

For comparison the same volumes of selenium and tellurium solutions were reduced with sulphur dioxide also.

Summary

Is has been shown that mercury, antimony, bismuth, gold, platinum, selenium and tellurium can be estimated in the elementary form after quantitative reduction with chromous sulphate. The precipitates obtained are easy to filter in all cases except selenium, where standing overnight appears to be necessary for correct results.

The authors express their gratitude to the college authorities for providing the necessary facilities for work.

References

[1] Asmanov, A.: Z. anorg. allg. Chem. **160**, 209 (1927); cf. also Z. analyt. Chem. **111**, 364 (1937/38). — [2] Berzelius, J. J.: Poggendorff Ann. Phys. Chem. **36**, 8 (1835). — [3] Bode, H., and H.-D. Stemmer: Z. analyt. Chem. **155**, 96 (1957). — [4] Busev, A. I.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **74**, 55 (1950). — [5] Döring, T.: J. prakt. Chem. **66**, 65 (1902). — [6] Gutbier, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2724 (1901); cf. Z. analyt. Chem. **41**, 55 (1902). — [7] Gutbier, A., and G. Hofmeier: J. prakt. Chem. **71**, 360 (1905). — [8] Jannasch, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2377 (1898). — [9] Keller, E.: J. Amer. chem. Soc. **22**, 241 (1900); cf. Z. analyt. Chem. **48**, 639 (1909). — [10] Kurtenacker, A., and E. Fürstenau: Z. anorg. allg. Chem. **212**, 289 (1933). — [11] Lenher, V.: J. Amer. chem. Soc. **24**, 357 (1902). — [12] Lenher, V., and A. W. Homberger: J. Amer. chem. Soc. **30**, 387 (1908); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 516 (1911). — [13] Lenher, V., and C. H. Kao: J. Amer. chem. Soc. **47**, 769 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **96**, 455 (1934). — [14] Lingane, J. J., and R. S. Kline: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 410 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 356 (1957). — [15] Meyer, V., and L. Locher: Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 219 (1875). — [16] Muraki, I.: J. chem. Soc. Japan **76**, 198 (1955). — [17] Rienäcker, G.: Z. anorg. allg. Chem. **161**, 385 (1927). — [18] Schloffer, F.: Diss. Univ. München (1928). — [19] Stähler, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2914 (1911). — [20] Suseela, B.: Z. analyt. Chem. **147**, 13 (1955). — [21] Tandon, J. P., and R. C. Mehrotra: Z. analyt. Chem. **158**, 20 (1957). — [22] Tarugi, N.: Gazz. chim. ital. **29**, i, 512 (1899). — [23] Traube, W., E. Burmeister and R. Stahn: Z. anorg. allg. Chem. **147**, 57 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **73**, 223 (1928). — [24] Vanino, L., and L. Seemann: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1968 (1899); cf. Z. analyt. Chem. **41**, 308 (1902). — [25] Winkler, C.: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 892 (1889). — [26] Zintl, E., and G. Rienäcker: Z. anorg. allg. Chem. **161**, 374 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **73**, 223 (1928). — [27] Zintl, E., G. Rienäcker and F. Schloffer: Z. anorg. allg. Chem. **168**, 97 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 53 (1929). — [28] Zintl, E., and H. Wattenberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 472 (1923); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 466 (1924/25).

Dr. R. C. Mehrotra, Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. K. Schmeiser, *Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung.* XI, 246 Seiten mit 193 Abbildungen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957. Preis 48,60 DM

Das Buch versucht, dem Neuling auf dem Gebiet der Radiochemie die notwendigsten theoretischen Voraussetzungen zu geben und ihn mit den Nachweisgeräten und dem Nachweis der verschiedenen Strahlungen bekannt zu machen. In den einzelnen Kapiteln werden folgende Gebiete besprochen: Grundbegriffe des Atomaufbaues und der Radioaktivität sowie Möglichkeiten zur Herstellung künstlich radioaktiver Isotope, Nachweisgeräte für radioaktive Strahlungen, Durchgang von β-Teilchen durch Materie, Nachweis von β-Strahlen, Wechselwirkung von γ-Strahlen mit Materie und Nachweis der γ-Strahlen, Wechselwirkung von α-Strahlen mit Materie und Nachweis von α-Strahlen, absolute Messungen, Autoradiographie, Strahlenwirkung, Strahlenschutz, Laboreinrichtungen und Anwendungsbeispiele für radioaktive Methoden. In dem Buch ist eine Fülle von Erfahrung niedergelegt. Darüber hinaus ist es aber so verständlich geschrieben, daß der Analytiker, der sich mit dem Gebiet der radioaktiven Isotope befassen muß, sich mit Vorteil dieses Buches bedienen wird.

Auf einen Druckfehler auf Seite 7 bei der Angabe der atomaren Häufigkeit des leichten Wasserstoffes in natürlichem Wasserstoff sei aufmerksam gemacht.

W. Schneider

C. Phillips, *Gas Chromatography.* X, 105 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1956. Preis 25 sh.

Angesichts der stürmischen Entwicklung der Gaschromatographie, die sich als einfaches Analysenverfahren von überraschend vielseitiger Anwendbarkeit erwiesen hat, ist ein kurzes Einführungs- und Hilfsbuch wie das vorliegende sehr zu begrüßen. Nach Erörterung der theoretischen Grundlagen beschreibt der Verf. die Apparate (Trennsäulen, Detektoren) an Hand von Abbildungen, dann folgt die Besprechung der verschiedenen Verfahren (Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie, Adsorptionschromatographie), schließlich werden die Verteilungsfunktionen behandelt. Das Büchlein kann bestens empfohlen werden.

E. Lederer und M. Lederer, *Chromatography. A Review of Principles und Applications.* 2., vollständig neu bearbeitete und vermehrte Auflage. XX, 711 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York-Princeton 1957. Preis 37,50 Hfl.

Die 1. Auflage des vorliegenden Werkes[1] hat einen so großen Erfolg gehabt, daß in kurzer Zeit 2 Neudrucke notwendig geworden sind, denen nun die 2. Auflage folgt. In ihr ist die bis September 1956 erschienene Literatur berücksichtigt. Die große Zahl der Neuerscheinungen auf dem Gebiete der Chromatographie hat trotz raumsparender Maßnahmen eine Vermehrung der Seitenzahl des Werkes und der Zahl der Abbildungen um etwa 50% mit sich gebracht. Die Zahl der R_f-Tabellen hat sich von 124 auf 175 vermehrt, während gegenüber 1900 Literaturzitaten in

der 1. Auflage jetzt mehr als 3700 Zitate ausgewertet worden sind. Dazu kommen die in einem Nachtrag zusammengefaßten Literaturzitate, die die Gas-Flüssigkeitschromatographie betreffen. Das Werk wird von jedem gern zu Rate gezogen werden, der sich über die letzte Entwicklung der Chromatographie unterrichten will.

[1] Vgl. diese Z. **143**, 360 (1954).

H. G. Cassidy, *Fundamentals of Chromatography.* (Band X der Sammlung A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry.*) XVII, 447 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1957. Preis 9,75 $.

Die Chromatographie, die in der ersten Ausgabe der „Technik der organischen Chemie" im Adsorptionsband mitbehandelt worden ist, erscheint jetzt in einem eigenen Band. Er bezweckt nicht eine erschöpfende Zusammenstellung von Arbeitsvorschriften und Anwendungen zu geben, auch nicht die gesamte Literatur lückenlos zu bringen, vielmehr soll, wie der Titel sagt, das Grundlegende der chromatographischen Verfahren herausgearbeitet werden. Nach einleitenden Kapiteln über Definitions-, Einteilungsfragen u. dgl. werden die der Chromatographie zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen behandelt, worauf eine ausführliche Erläuterung der theoretischen Grundlagen der verschiedenen Arten der Chromatographie folgt, die anschließend im einzelnen besprochen werden [Gas-, Flüssig-, Säulen-, Papier-Verteilungschromatographie, Adsorptionschromatographie, Ionenaustausch, Elektronenaustauschpolymere (Redoxharze), Schaum- und Emulsionsfraktionierung]. Weitere Kapitel betreffen die Erkennung und Entwicklung der Zonen, die Beziehungen zwischen den R- und R_f-Werten und der Molekularstruktur, schließlich werden Beispiele für die praktische Durchführung gebracht und die Anwendungen der Chromatographie besprochen. Das Literaturverzeichnis umfaßt mehr als tausend Zitate, außerdem ist ein Bezugsquellenverzeichnis vorhanden (überwiegend amerikanische Firmen). Das von einem anerkannten Fachmann geschriebene Werk wird zweifellos viel benutzt werden.

G. Charlot und D. Bézier, *Analyse quantitative minérale.* Dritte vollständig umgearbeitete Auflage. VIII, 823 Seiten mit 211 Abbildungen. Verlag Masson et Cie., Paris 1955. Preis broschiert 6200 ffrs., gebunden 7000 ffrs.

Die vorliegende 3. Auflage des umfassenden Werkes von Charlot und Bézier hat gegenüber der vor einigen Jahren erschienenen 2. Auflage[1] eine vollständige, sehr sorgfältige Umarbeitung und starke Erweiterung erfahren. Das gilt besonders für den ersten, allgemeinen Teil des Werkes, dessen Umfang von 285 auf 370 Seiten angewachsen ist. Viele Kapitel (Spektrophotometrie durch Absorption, Methoden der Elektrochemie, Thermogravimetrie, radiochemische Methoden usw.) sind neu aufgenommen oder sehr erweitert worden. Aber auch alle anderen Kapitel sind auf das gründlichste durchgesehen und dem jetzigen Stand der Forschung angepaßt. Auch im speziellen Teil des Werkes, der die Bestimmungsmethoden der einzelnen Elemente umfaßt, sind zahlreiche Verfahren mit Rücksicht auf neue Veröffentlichungen oder als Ergebnis von Überprüfungen in den Laboratorien der Verff. abgeändert worden. Einzelne überholte Methoden oder weniger wichtige Textteile und Abbildungen hat man mit Recht weggelassen. Das Werk von Charlot und Bézier wird als wertvolles Lehrbuch und gleichzeitig auch als praktischer Leitfaden für die Laboratoriumsarbeit wertvolle Dienste leisten.

[1] Vgl. diese Z. **131**, 434 (1950).

G. Charlot und D. Bézier, *Méthodes électrochimiques d'analyse.* II, 97 Seiten mit 99 Abbildungen. Verlag Masson et Cie., Paris 1954. Preis 700 ffrs.

Die Monographie ist ein unveränderter Abdruck der Kapitel XIX bis XXVII aus der 3. Auflage des Werkes G. Charlot und D. Bézier, *Analyse quantitative minérale*[1]. Die Kapitel umfassen die elektrochemischen Analysenmethoden, die Trennungen durch Elektrolyse, die innere Elektrolyse, die Elektrographie, Polarographie, Potentiometrie, Amperometrie, Coulometrie und Konduktometrie.

[1] Vgl. die vorstehende Besprechung. A. Kurtenacker

Spektralanalyse. H. Svejda[1] legt sehr verdienstvolle *Untersuchungen an einem neuartigen Elektrodenstopfgerät* vor. Bei diesem von A. Stetter entwickelten Gerät handelt es sich um eine Vorrichtung, mit der gebohrte Spektralkohlen gerüttelt werden können, um durch die Erschütterung eine gleichmäßige Füllung mit Graphit und anderen Pulvern zu erreichen, mit denen die Elektroden durch einen Trichter beschickt werden. In Modellversuchen wird eine Reihe verschiedener Pulver untersucht und ihr Verhalten tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Allgemein erweist sich kleinste Körnung von 0,05 mm als günstig. Die optimale Rüttelzeit beträgt etwa 30 sec. Die Rüttelrichtung soll parallel zur Bohrlochachse liegen. Kohlepulverzusatz verschlechtert allgemein den Fehler. Eine Entmischung ist nicht zu befürchten.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 149—155 (1957). Chem.-techn. Versuchsanst. Wien. J. van Calker

Die Änderung der Brennerhöhe in Flammenphotometern ist gelegentlich erwünscht, um sich der von Element zu Element variierenden Emissionsverteilung der einzelnen Flammenzonen anzupassen und optimale Empfindlichkeitsbedingungen zu erzielen. Da die Höhenvariation des in den Monochromator abgebildeten Flammenteiles durch Verstellung der abbildenden Spiegel umständlich und wenig reproduzierbar ist, beschreiben I. May, H. Kramer und E. L. Curtis[1] eine einfache Vorrichtung zur mechanischen vertikalen Verstellung des Brenners im Beckman-Flammenphotometer, bei der die vorhandene Brennerhalterung durch einen Schraubentrieb beweglich gemacht ist. Die Brennerhöhe kann an einer Skala abgelesen werden (Anordnung und Abmessungen der einzelnen Bauteile sind ausführlich beschrieben).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1388 (1957). Geolog. Survey, Washington, D. C. G. Bergmann

Röntgenspektrometrie. *Die Homogenität und die Oberflächenbeschaffenheit der Proben* beeinflussen die Ergebnisse der *röntgenspektrometrischen Analysen.* J. E. Fagel jr., E. W. Balis und L. B. Bronk[1] teilen deshalb Ergebnisse mit, die sie mit gepreßten Proben erzielt haben. Spuren von *Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan und Chrom* in der Größenordnung von 10^{-3}—10^{-2}% *in Alkalicarbonaten* haben sie nach Zugabe von Aluminium durch Fällung mit 8-Oxychinolin angereichert und den Niederschlag mit 422 kg/cm² zu Tabletten von 2,5 cm Durchmesser gepreßt. Die Gehalte der Spuren ließen sich bis auf einen Faktor 2 oder 3 bestimmen. Die erzielte Genauigkeit reichte bei den Versuchen der Verff., die im Rahmen einer Untersuchung über *Korrosion an rostfreien Stählen* durchgeführt wurde, aus. Außerdem wurden Untersuchungen an *Preßlingen aus Kupferpulver und Drehspänen einer Kupfer-Zinklegierung* durchgeführt, die mit etwa 7 to/cm² gepreßt wurden. Die Dichte der Preßlinge betrug etwa 85% der des metallischen Kupfers bzw. der Legierung. An der Intensität der Kupfer Kβ-Linie wurde der Einfluß der Preßzeit aufgezeigt, der um so größer war, je größer die Teilchen des zu pressenden Materials gewesen sind. Die Verff. benutzten zu ihrer Untersuchung eine General Electric

XRD-3-Röntgenapparatur mit einem Norelco-Goniometer, ein argongefülltes Proportionalzählrohr, einen Lithiumfluoridkristall und eine Wolframröhre.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1287—1289 (1957). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). F. ROSENDAHL

Röntgenstrahl-Mikroskopie. S. YAMAGUCHI[1] bringt in einer kurzen Mitteilung zwei Röntgenstrahlmikroaufnahmen, in denen Uran- bzw. Thoriumoxydkristalle in Pulvergemischen leichterer Elemente sichtbar gemacht sind. Es wird dafür eine weiche Röntgenstrahlung (Wolframanode, 10 kV Elektronenbeschleunigungsspannung) benutzt, die von den schweren Elementen stark absorbiert wird, so daß diese als tiefschwarze Schatten erscheinen. Die beiden Beispiele betreffen einmal die Aufnahme von 3% Uranoxyd in einem Gemisch aus Eisen-, Silicium-, Aluminiumoxyd und den Oxyden Seltener Erden, zum anderen die Aufnahme von 50% Thoriumoxyd in Quarz. Der Verf. empfiehlt diese Methode zum schnellen vorläufigen Nachweis von Elementen wie Uran und Thorium in Pulvern. Das benutzte Mikroskop ist bereits von COSSLETT und NIXON[2] beschrieben worden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1387 (1957). Sci. Res. Inst. Ltd., Tokio (Japan). — [2] J. appl. Physics **24**, 616 (1953). F. ROSENDAHL

Die automatische spektralphotometrische Titration unter Benutzung der 2. Ableitung der Extinktion E eines Farbindicators (Phenolphthalein, Phenolrot usw.) nach der Zeit t wird von H. V. MALMSTADT und D. A. VASSALLO[1] für zahlreiche acidimetrische und oxydimetrische Bestimmungen beschrieben und der Einfluß der Arbeitsbedingungen (Wellenlänge, Geschwindigkeit usw.) diskutiert. Es wird eine einfache Anordnung (ohne Spektralphotometer) angegeben, die im wesentlichen aus einer Glühlampe mit geeignetem Farb- oder Interferenzfilter, einem 200 ml-Becherglas mit Rührer und Bürette sowie einer Sperrschicht-Photozelle als Empfänger besteht. Die Photozelle steuert eine elektronische Kontrolleinheit[2], in der die 2. Ableitung d^2E/dt^2 gebildet und zur Endbetätigung des Bürettenventils benutzt wird. Die Maßlösung wird durch eine capillare Bohrung in der Achse eines Propellerrührers zugeführt, eine Teflonspirale dicht oberhalb des Rührers verhindert die Entstehung von Luftblasen auch bei intensivem Rühren. Der konstante Zufluß der Maßlösung (3—15 ml/min) wird automatisch am Wendepunkt des Extinktionsanstiegs unterbrochen. Die Standardabweichung des Verfahrens beträgt 0,02 ml bei der Titration starker Säuren und Basen. Mehrbasische Säuren können unmittelbar aufeinanderfolgend stufenweise titriert werden. Beispiele für 20 verschiedene Titrationen sind angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 455—463 (1957). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] MALMSTADT, H. V., und E. R. FETT: Analyt. Chemistry **26**, 1348 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955). G. BERGMANN

Die IR-Analyse kleinster Mengen fester Substanzen (0,25—0,4 μMol) nach der KBr-Methode gelingt J. J. KIRKLAND[1] unter Verwendung eines rechteckigen Probenhalters mit einer Probenfläche von $1{,}8 \cdot 13{,}8$ mm^2. Etwa 50 mg eines Gemisches von Probe und KBr werden unter einem Druck von 2 t unmittelbar in den Halter gepreßt und mit diesem im Spektrometer (Perkin-Elmer, Mod. 21) an den Ort des Zwischenbildes eingesetzt; der Strahlengang wird nicht vignettiert. Das evakuierbare einfache Preßwerkzeug wird beschrieben (Evakuierung für 2 min auf 5 Torr ist ausreichend). Soll die Probe anschließend ohne Zerstörung aus dem Halter entfernt werden, muß das Preßwerkzeug vor dem Pressen mit Graphit bestäubt werden. — Die qualitative Analyse kleiner Proben (10 μg *Harnstoff*, 20—50 μg *3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff*) wird beschrieben. Bei der quantitativen

Analyse wird sowohl die „trockene" Technik (Vibrator) als auch die Gefriertrocknungsmethode als geeignet befunden. Nahezu lineare Extinktions-Konzentrationsbeziehungen ermöglichen Bestimmung mit nur wenig geringerer Genauigkeit als nach den üblichen Methoden. Verf. zieht die Gefriertrocknung vor (Lösung der Probe in 2—3 ml Wasser, tert. Butanol, tert. Amylalkohol, Eisessig, Dioxan oder Benzol und Lösung bzw. Vermischung mit 50 mg KBr), sofern nicht Unlöslichkeit oder Flüchtigkeit der Probe die Vibrationstechnik (Probe mit 50 mg KBr, 5 min vibriert) erfordert (z. B. *Benzamid, Sulfanilsäure, DL-Serin*).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1127—1129 (1957). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). G. Bergmann

Gaschromatographie. N. H. Ray[1] gibt einen *allgemeinen Überblick über die Methoden der Gaschromatographie* (Adsorptions- und Verteilungssäulen) und ihre Anwendbarkeit auf den verschiedenen Gebieten. — 20 Literaturzitate.

[1] Nature (London) **180**, 403—405 (1957). Imperial Chemical Industries, Ltd. D. Jentzsch

T. Fukuda[1] beschreibt *Untersuchungen zum Studium des Adsorptionsmechanismus bei der Verdrängungschromatographie*, bei denen Messungen an verschiedenen Aktivkohlen (japanischen Ursprungs) im Vordergrund stehen. Aktivkohle Tsurumi G. V., Nr. 31152, liefert bei der Bestimmung der Stufenhöhen von 15 verschiedenen Substanzen die besten Ergebnisse.

[1] Jap. Analyst **6**, 359—362 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) D. Jentzsch

Die bei der quantitativen Gaschromatographie gemessenen *Flächen der Elutionsbanden* (Höhe · Halbwertsbreite) sind, wie R. Maurel[1] an Gemischen von *1,1,3-Trimethylcyclohexan, m-Xylol und Pseudocumol* zeigt, den molaren Konzentrationen der jeweiligen Komponenten nicht proportional, vielmehr wird der Umrechnungsfaktor mit zunehmender Größe der Bandenfläche kleiner. Er enthält also ein von der aktuellen Flächengröße A_i abhängiges und ein unabhängiges Glied, so daß die korrigierte Flächengröße A_{ik} dargestellt wird durch: $A_{ik} = k_i(A_i + a_i)$. Man erhält die Korrekturgrößen k_i und a_i, indem man Messungen an Dreistoffsystemen mit konstantem Gehalt der Komponente 2 und wechselnden Gehalten der Komponente 3 und umgekehrt graphisch auswertet. — Verff. führt die Abweichungen von der Linearität auf Fehler in der Meßeinrichtung (Zeitkonstante, Lagerreibung) zurück.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **244**, 3157—3159 (1957). École Normale Supér., Paris. H. Hartkamp

Eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle für die Gaschromatographie läßt sich nach einer Beschreibung von S. A. Ryce, P. Kebarle und W. A. Bryce[1] verhältnismäßig leicht bauen. Die robuste, in einem Messingblock untergebrachte Anordnung, deren Konstruktionsdetails dem Original zu entnehmen sind, erreicht bei einer Arbeitstemperatur der Platinwiderstände von 100°C eine Nachweisempfindlichkeit von 10^{-8} Mol; der Störpegel ist vernachlässigbar niedrig.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1386—1387 (1957). Univ. Vancouver, B. C. (USA). H. Hartkamp

Eine neue Methode der kontinuierlichen Gasanalyse, die nach dem Prinzip der manometrischen Mengenmessung arbeitet, geben G.-M. Schwab und O. Neuwirth[1] an. Die Verff. haben nach dem sogenannten *Differenzdruckverfahren*[2], bei dem die Druckdifferenz eines strömenden Gases vor Eintritt und nach dem Aus-

strömen aus einer Capillare gemessen wird, gearbeitet. Hinter der Meßcapillare befindet sich ein Absorptionsgefäß, welches ein spezifisches Absorptionsmittel für eines der im Analysengemisch vorhandenen Gase enthält. Wichtig ist, daß im Absorptionsgefäß keine wesentliche Druckbeeinflussung eintritt, was man durch entsprechende Konstruktion des Gefäßes (kleines wirksames Gefäß mit einem größeren, ebenfalls Absorptionsflüssigkeit enthaltendem Gefäß verbunden) erreichen kann. Die Verff. haben 3 derartige Kombinationen von Capillaren und Absorptionsgefäßen hintereinander geschaltet und mit dieser Apparatur ein Gemisch aus SO_2, CO_2 und CO im kontinuierlichen Gasstrom analysieren können. Die verwendeten Capillaren hatten eine Länge von 43 mm und einen Durchmesser von 0,099 mm. Im Original ist das Rechenverfahren zur Auswertung der Meßergebnisse, bei dem die verschiedenen Zähigkeiten der durch Absorption von Bestandteilen befreiten Gasgemische berücksichtigt werden, ausführlich beschrieben.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **29**, 345—347 (1957). Univ. München. — [2] Riesenfeld, E. H.: Chemiker-Ztg. **42**, 510 (1918). Klaus Brodersen

Papierchromatographie. *Die R_f-Werte nahezu sämtlicher Elemente des Periodensystems* — ausgenommen H, He, O, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, At, Fr, C, F, Os und die Transurane — sind von R. A. Guedes de Carvalho[1] in Laufmitteln aus Butanol und Salzsäure (Mischungsverhältnis 1 : 1) hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration systematisch untersucht worden. Die verschiedenen Laufmittel wurden mit 1n-, 2n-, 4n-, 6n-, 8n-, 10n- und 12n-Salzsäure angesetzt. Die im aufsteigenden Verfahren auf Whatman-Papier Nr. 1 gewonnenen Resultate sind im Original graphisch und — zusammen mit den statistisch ermittelten Abweichungen der R_f-Bestimmungen und Angaben über die zum Besprühen der Chromatogramme benutzten Reagentien — in übersichtlichen, nach den Gruppen des Periodensystems gegliederten Tabellen dargestellt. In allen Fällen steigen die R_f-Werte in den Laufmitteln mit 1—4n Salzsäure (die im Gegensatz zu allen übrigen Laufmitteln zweiphasig sind) verhältnismäßig steil an; bei höheren Salzsäurekonzentrationen bleiben sie entweder praktisch konstant (Au, Cu, Tl, Ge) oder fallen nach Durchlaufen eines mehr oder weniger breiten Maximums wieder ab. Aus diesen Befunden leitet der Verf. zahlreiche mögliche Trennungen ab, z. B.: Ni—Co, Mo—Re, Be—Al, Th—U, Sn—Sb, Trennung der Platinmetalle. Beim Uran hängt der Kurvenverlauf stark von der Wertigkeit des Ions ab; oberhalb 6n Salzsäure kann das schneller wandernde Uran(VI) leicht vom Uran(IV) getrennt werden. Verf. diskutiert eingehender den Verlauf der R_f-Kurven bei den Lanthaniden, aus welchen er einen möglichen Zusammenhang mit der Atomvolumenkurve ableitet. Im Laufmittel mit 8n Salzsäure lassen sich die Seltenen Erden La—Eu von Tb—Tm trennen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 555—569 (1957). Inst. Radium, Paris.
H. Hartkamp

C. Kowala[1] beschreibt eine *chromatographische Kammer* für eindimensionale aufsteigende und absteigende Papierchromatographie. Die Kammer hat einen Durchmesser von 6 cm und eine Höhe von etwa 60 cm (Einzelmaße in 2 Abb. wiedergegeben); sie besteht ganz aus Glas. Die einzelnen Teile sind durch Glasschliffe miteinander verbunden und leicht auswechselbar. Man kann ohne Änderung der Vorrichtung auf- oder absteigend chromatographieren. Die Papieraufhängung kann von außen mit einem Glasstab verändert werden, das Lösungsmittel ist durch einen Trichter einfüllbar. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Chem. a. Ind. **1957**, 1234—1235 (1957). Univ. Nedlands (Australien).
D. Jentzsch

J. Kellen[1] empfiehlt als neues Reagens zur Sichtbarmachung von reduzierenden Stoffen auf Papierchromatogrammen ein Gemisch von ammoniakalischer Silberlösung und alkalischer Permanganatlösung. Die Stoffe erscheinen unmittelbar nach dem Besprühen mit dem Reagens, ohne daß Erwärmen notwendig wäre, als hellgelbe Flecke auf grünblauem Grund. Innerhalb 3 min wird das Papier gelb, die vorher gelben Flecke werden braun bis schwarz und behalten dieses Aussehen 3—5 Tage unverändert bei. Wegen der guten Farbkontraste eignet sich das Verfahren zur photographischen Reproduktion. Die Nachweisempfindlichkeit entspricht 1 μg *Glucose*. — *Fructose*, *Saccharose*, *Galaktose*, *Mannose*, *Maltose*, *Lactose*, *Xylose*, *Arabinose*, *Inosit*, *Formaldehyd*, *Glucosamin* verhalten sich wie Glucose. Aceton reagiert nicht. — *Reagens*. Man versetzt 1 Teil 0,1 n $AgNO_3$-Lösung mit 1 Teil 2 n NH_4OH-Lösung und 2 Teilen 2 n Natronlauge und fügt das gleiche Volumen einer Lösung von 0,5 g $KMnO_4$ und 1,0 g Na_2CO_3 in 100 ml Wasser hinzu. Das Reagens ist unbeständig und muß stets frisch bereitet werden.

[1] Chem. Listy **51**, 973 (1957) [Slowakisch]. Lab. d. staatl. Bäder, Nový Smokovec (ČSR). H. Kurtenacker

Zur quantitativen Auswertung der Flecken auf Papierchromatogrammen verwendet R. Mykolajewycz[1] die negativen Photokopien des entwickelten Chromatogramms und mißt den Lichtdurchfluß durch die gegen den schwarzen Untergrund mehr oder weniger weißen Flecken photometrisch. Der Lichtdurchfluß ist nach einer abgeleiteten Beziehung ungefähr linear proportional der aufgetragenen Substanzmenge und weitgehend unabhängig von Größe und Form der Flecken. Jedes Chromatogramm erfordert eine eigene Eichkurve. Als *Anwendungsbeispiele* werden die Bestimmung von *Aminosäuren*, insbesondere *Tyrosin* (5% Fehler), *Zucker* (Lactose) und *Lactobionsäure* (8% bzw. Mittelwert von 10 Messungen 3% Fehler) genannt. Bei mit Ninhydrin entwickeltem *Tyrosin* ist der Aminostickstoffgehalt des Fleckens im Bereich von 0,5—1 μg angenähert linear proportional dem Photometerausschlag. Die Negative des Photoprintverfahrens bei ultraviolettabsorbierenden Substanzen wie *Purinen* oder *Pyrimidinen* können direkt verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1300—1305 (1957). 879 Elm St., New Haven, Conn. B. Sansoni

Eine Anordnung zur Papierchromatographie, die rasche Trennungen und die gleichzeitige Konzentrierung der getrennten Komponenten in verhältnismäßig kleinen Bereichen des Papieres gestattet, wird von R. Audran und G. Reutenauer[1] beschrieben (vgl. Abb. 1). Das Laufmittel, welches zugleich die zu trennenden Substanzen gelöst enthält, wird hierbei in eine ringförmige Rinne *1* gegeben. In diese Rinne stellt man einen Papierkegel *2*. Im Innern des Kegels ist ein in einem oben geschlossenen Glasrohr befindliches Heizelement *3* mit schwacher, über einen Widerstand regelbarer Heizleistung so angebracht, daß es sich längs der Kegelachse verschieben läßt. Die abgestrahlte Heizleistung wird durch den als Hohlspiegel ausgebildeten, von der Laufmittelrinne umgebenen Boden *4* der Anordnung auf bestimmte Bereiche des Papieres konzentriert. Dies hat zur Folge, daß das Laufmittel während des Aufsteigens allmählich verdampft, so daß sich die gelösten Komponenten je nach ihrer Löslichkeit an verschiedenen Stellen des Papierkegels in Form schmaler konzentrischer Ringe ansammeln. Die Laufmitteldämpfe schlagen sich an der Wandung eines umgekehrt aufgesetzten Trichters *5* nieder, mit welchem die ganze Anordnung dicht verschlossen ist; das Kondensat fließt in die von außen gekühlte Rinne zurück und geht aufs neue in den Trennvorgang ein. Das nach oben gerichtete Ablaufrohr des Trichters ist mit einem

Hahn versehen, über welchen die Apparatur evakuiert werden kann. — Die Lage der bei der Trennung resultierenden Substanzringe ist wesentlich durch die Stellung des Heizelementes bestimmt. Dies erweist sich als vorteilhaft bei der Verarbeitung von Lösungen, die nur geringe chromatographische Trenneffekte versprechen. Man sammelt zunächst die gesamte Substanz in einem Ring nahe der Flüssigkeitsoberfläche, ändert dann das Laufmittel und chromatographiert bei geeigneter Lage des Heizelementes weiter. — Die Leistungsfähigkeit der Anordnung wird mit der Trennung von Methylrot und Janusgrün eindrucksvoll demonstriert. — Auch zur *Elektrochromatographie* kann die Vorrichtung benutzt werden.

[1] C. R. Acad. Sci. **245**, 168—171 (1957). H. Hartkamp

Von A. Grüne[1] ist ein außerordentlich umfassender *Vortragscyclus über die Papierchromatographie und Papierelektrophorese* erschienen, der einen *ausführlichen Überblick über den Stand beider Methoden* vermittelt. Übersichtlich aufgeteilt werden die historische Entwicklung sowie Theorie und Praxis behandelt. Den einzelnen Arbeitsgängen, den einzelnen Verfahren, den Anforderungen an die verwendeten Papiere und ihre Eigenschaften sowie schließlich der Identifizierung und der Auswertung sind jeweils gesonderte Abschnitte gewidmet. In über 40 Seiten sind Anwendungen beschrieben. Zu begrüßen sind besonders auch die Literaturzusammenstellungen, die jedem Abschnitt für sich angefügt sind.

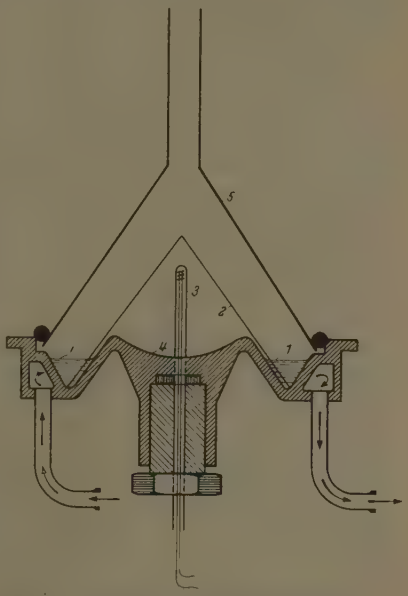


Abb. 1. Anordnung zur Papierchromatographie nach Audran und Reutenauer

[1] Chimia (Zürich) **11**, 173—203, 213—256 (1957). C. Schleicher & Schüll, Dassel (Kreis Einbeck, Hannover). K. Cruse

Elektrophorese. H. K. Mitchell und L. A. Herzenberg[1] haben eine *Zonenelektrophorese* beschrieben, bei der als Trägermaterial Schaumgummi-Stückchen von 7 × 21 mm (12 mm stark) verwendet werden, die man in einer passenden Rinne von 20 mm Breite zu einem Streifen von 40 cm Länge zusammensetzt, in denen Pufferlösung aufgesogen wird und welche an die Elektrodentröge durch Dialyseschlauch getrennt angeschlossen sind. Die Probe wird in 1,2—1,4 ml Pufferlösung gelöst in einem Schwammstückchen aufgesogen, welches aus der Rinne entnommen ist und dann wieder eingesetzt wird. Nach Elektrolyse werden die einzelnen Stückchen ausgepreßt und die so gewonnenen Fraktionen analysiert. Die Rinne ist aus Lucite gefertigt und mit einem Kühlboden ausgerüstet. Der Schwammstreifen wird mit einem Lucite-Streifen abgedeckt und leicht beschwert. Der Schwamm wird durch aufeinanderfolgendes kurzes Aufkochen in 0,1 m Natronlauge, 0,1 m Salzsäure,

50%igem Äthylalkohol und Wasser gereinigt. Bei einer Trennung von einem Gemisch von 8,5 mg Cytochrom c, 6 mg Lysozym und 5 mg Arabinose bei 10° C mit 0,03 m Lösung von Tris-(hydroxymethyl)-aminomethanhydrochlorid als Pufferlösung (p_H 7,2) wurden nach Elektrolyse mit 300 V während 7 Std und bei Analyse der ausgepreßten Fraktionen (ohne Nachwaschen) 93, 99 und 94% der Substanzen wiedergefunden. Bei dreifacher Extraktion der Schwammstücke kann mit 98%iger Ausbeute gerechnet werden. Bei Elektrophorese von Lösungen hohen Gehaltes gelöster Stoffe kann die Pufferlösung zur Verringerung der Diffusion mit Mannit beschwert werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1229 (1957). Inst. Technol. Pasadena, Calif. (USA).
K. Cruse

Über neuere Entwicklungen der Säulen-Zonenelektrophorese an porösen Pulvern aus dem Institut von A. Tiselius berichtet J. Porath[1]. Die diskontinuierliche Zonenelektrophorese wird dort neuerdings *präparativ* ausschließlich in Säulen, hauptsächlich an Cellulose ausgeführt. Bei vertikaler Anordnung ist die Verbreiterung der Zonen geringer. Kleinere Substanzmengen werden sonst besser in porösen Streifen wie Filtrierpapier oder Glasfaserpapier ausgeführt. Aber auch hier hat die Säulenelektrophorese die Vorteile einer größeren Auswahl an Stabilisatoren, der einfacheren Kontrolle der Feldstärke, Vermeidung von p_H-Gradienten und lokalen Überhitzungen in ungenügend gekühlten Capillaren poröser Streifen. Bemerkenswert ist die hohe Trennkapazität von 30—40 g niedermolekularer Substanz in 50—250 ml Lösung und neuerdings sogar 140 g eines Aminosäuregemisches in 1 l Pufferlösung. Die Elektrophorese erfolgt im Hohlmantel eines Doppelzylinders, der innen und außen mit Leitungswasser gekühlt wird. Eine Stromstärke von bis zu 500 Milliamp. beeinträchtigt bei 30 cm^2 Querschnitt die Trennfähigkeit nicht (Leitfähigkeit $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$). In der neuen, vielleicht mehrere Meter hohen Apparatur zirkuliert der Elektrolyt kontinuierlich zwischen den Elektrodenbehältern und einer Kühlkammer. Die Säulen-Elektrophorese an Cellulose findet im Tiseliusschen Institut bisher hauptsächlich zur Trennung niedermolekularer Substanzen und Proteine Anwendung. Die Reproduzierbarkeit der Fraktionierung wird als sehr gut angegeben. Die Methode ist häufig die einzige Möglichkeit, labile Substanzen präparativ schonend zu trennen. Reinheitsprüfungen von Enzymen, Hormonen und Antikörpern werden infolge eines Zusammenhanges zwischen biologischer Aktivität der Substanz und ihrer Lage in der Säule möglich. Verschiedene Beispiele zeigen die vielseitige Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 533—536. Univ. Uppsala (Schweden). B. Sansoni

Den Bau eines Gerätes für die Elektrophorese nach Tiselius, mit dem kleine Mengen analysiert werden können, das kompakt ist und dessen Kosten relativ gering sind, haben L. O. Butler, D. W. F. James und J. D. Treherne[1] beschrieben. Das Gerät stellt eine Verbesserung des Perkin-Elmer-Gerätes dar: Die 2 ml-Zelle und die kleine Thermostatierung sind beibehalten, die Länge aber ist zugunsten der Brennweite der zweiten Schlierenlinse vergrößert, das Gerät arbeitet also empfindlicher. Sämtliche Linsen sind auf einer stabilen optischen Bank angeordnet, die einen Teil für sich darstellt. Da die Spitzenhöhe im Densitogramm bei Verwendung einer Messerschneide als Schlierendiaphragma von der Belichtungszeit abhängt, ist ein Stab in Verbindung mit zylindrischen Linsen nach J. S. L. Philpot[2] sowie nach H. Svensson[3] als Diaphragma eingebaut. Das Gerät ist in allen Einzelheiten genau beschrieben und abgebildet. Auch Probeaufnahmen für Normalserum sind wiedergegeben. — In einem Addendum von L. O. Butler und A. M. Stewart[4] ist auch die Konstruktion einer Vorrichtung beschrieben, mit der bestimmte Fraktionen entnommen werden können. Es handelt sich im Prinzip um

eine Rekordspritze, mit der über einen Motor und durch Eintauchen der Nadelspitze an die gewünschte Stelle die Fraktion herausgesaugt wird.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 179—187 (1957). St. George's Hospital, London (England). — [2] Nature (London) **141**, 283 (1938). — [3] Kolloid-Z. **87**, 181 (1939); **90**, 141 (1940). — [4] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 185—187 (1957).

A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[1] haben die *papierelektrophoretische Trennung von Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Au und Pd* systematisch in über 30 verschiedenen Elektrolytlösungen bzw. Komplexbildnerlösungen untersucht und die Wanderweiten angegeben, die dabei an 44 × 1 cm langen Streifen aus Whatman-Papier Nr. 2 bei 5stündiger Elektrolyse mit 150 V in der früher angegebenen Anordnung[2] erhalten wurden. Aus den im ganzen gut reproduzierbaren Versuchen wird die Auffächerung der Gemische in der Tabelle angegeben:

Tabelle

Elektrolyt (0,1 n)	Trennfolge
HCl	+ Pd, Rh : Ir—; + Pd, Pt : Ir—; + Pd, Os : Ir—; + Pd, Au : Ir—
H_2SO_4	+ Pt, Rh : Rh, Ir—; + Os, Pd : Ir—; + Os, Au : Ru, Ir—; + Os, Au : (Rh), Ir—
HNO_3	+ Os, (Pd) : Ir—; + Pt, Ru : Ir—; + Os, Rh : Ir—
NH_4OH	: Au, Ir, Pd—; : Pt, Ir, Pd—
NaCl	+ Pd : Rh, Ir—; + Pt, Rh, Au : Rh, Ir—; + Os, Rh, Au : Rh, Ir—
NH_4CNS	+ Pd : Rh, Ir—; + Pt : Rh, Ir—; + Os : Rh, Ir—; + Au : Rh, Ir—
$NaNO_2$	+ Pd, Au : Ir—; + Pt, Au : Ir—; + Os, Au : Ir—
$(NH_4)_2CO_3$	+ Pt, Au : Pd—; + Pt : Ir, Pd—
CH_3COONa	+ Pt, Au : Ir—; + Pt, Pd : Ir—
Na_2CO_3	+ Pt, Au : Ir—
Oxalsäure	+ Pd, Au : Ir—; + Pt, Au : Ir—; + Rh, Au : Ir—; + Os, Au : Ir—
Na-Citrat (neutral)	+ Pt, Ir, Au:; + Pt, Os, Au:; + Pt, Pd, Rh, Au:
ÄDTA	+ Pt, Pd, Au:; + Os, Pd, Au:
Weinsäure	+ Pt : Rh, Ir—; + Os, Au : Ir—
Thioharnstoff	
in 0,1 n HCl	+ Os : Ru, Ir—
in 0,1 n NH_4OH	: Pd, Os, Ir—
NH_4Cl	+ Pt, Rh : Pd, Ir—; + Os, Rh : Pd, Ir—; + Pt, Rh, Au : Ir—; + Os, Rh, Au : Ir—
KCl	+ Pd, Au : Rh, Ir—; + Pt, Au : Rh, Ir—; + Os, Au : Rh, Ir—
KJ	+ Pt, Pd : Rh, Ir—
Na-Thiosulfat	+ Pt, Pd : Rh, Ir—; + Pt, Os : Rh, Ir—
KBr oder NaBr	+ Pt, Au : Rh, Ir—; + Pd, Au : Rh, Ir—; + Os, Au : Rh, Ir—
NH_4-Acetat	+ Os, (Au) : Ir, Pd—; + Pt, (Au) : Ir, Pd—
Thioharnstoff ($p_H \approx 5$)	+ Os, (Au) : Ru, Ir—; + Os, (Au) : Ru, Pt—; + Os, (Rh) : Ru, Ir—; + Os, (Rh) : Ru, Pt—
Na-K-Tartrat	+ Pt, Os, Pd, Au:; + Pt, Os, Pd : Ir—

Es bedeutet: ( ) Wanderung nach beiden Seiten; + zur Anode gerichtete Wanderung; — zur Kathode gerichtete Wanderung; : Startpunkt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 228—231 (1957). Jadavpur Univ., Calcutta. — [2] Majumdar, A. K., H. G. Mukherjee u. M. M. Chakrabartty: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 547 (1956); **17**, 228 (1957); Naturwissenschaften **44**, 9 (1957); vgl. diese Z. **157**, 441 (1957); **158**, 205 (1957); H. G. Mukerjee, diese Z. **159**, 287 (1957/58).

R. Crawford und J. T. Edward[1] *weisen auf sehr erhebliche Fehler in der Papierelektrophorese* hin, die entstehen können, wenn die Potentialdifferenz für eine bestimmte Streifenlänge allein als Maß für die relativen Beweglichkeiten von Zonen verwendet wird. An elektrophoretischen Messungen mit 54 cm langen Streifen (Whatman Nr. 3) mit Salzsäure verschiedener Konzentration als Grundlösung zwischen siliconisierten Glasplatten und mit 1000 V zwischen Kohleelektroden, die, durch eine Agarbrücke getrennt, sich in gesättigter Kaliumchloridlösung befinden, wird an der *Wanderung des Ammoniumions* eine mit der *Verdünnung der Salzsäure* bis zu 0,01 n zunehmende und bei weiterem Verdünnen wieder sinkende Beweglichkeit beobachtet, die mit dem im Streifen vorhandenen Potentialabfall von 950—980 V für hohe und von nur 600 V bei niedrigsten Konzentrationen von 0,001 n in Zusammenhang gebracht wird. Der Abfall auf 600 V wird durch Mitwirkung von *Verunreinigungen im Papier* und durch die *Oberflächenleitfähigkeit der Cellulose* begründet. — Wird mit direkt an den Streifen angelegten Hilfselektroden gemessen, dann steigt die Beweglichkeit aliphatischer Ammoniumionen mit der Verdünnung der Salzsäure stetig an. So lange wie die Wanderung der Zonen linear mit der Zeit erfolgt, ist auch ein über den ganzen Streifen konstanter Potentialgradient sicher gestellt. Wichtig ist, daß Temperierung und Verdampfung festliegen.

[1] Chem. a. Ind. **1957**, 1294—1295. Trinity College, Dublin (Irland). K. Cruse

Über die Hochpsannungspapierelektrophorese anorganischer Kationen bei 100 bis 140 Volt/cm berichtet D. Gross[1] in Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2]. *Rb (Cs), K, Na, Li, Mg* können in 0,1 m Ammoniumcarbonatlösung (p_H 8,9) in 23 min getrennt werden, die schwierige *Trennung Rb—Cs* gelingt in 37 min bei einem Wanderweg von 70,1 cm. Zur Sichtbarmachung der Zonen trocknet man das Pherogramm 10 min bei 80° C und besprüht mit Bromthymolblaulösung. Es entstehen blaue Flecken auf praktisch weißem Untergrund. Die *Trennung K-Na-Li-Mg* ist bei 140 V/cm schon in 5 min zu erreichen. Für die *Trennung der Erdalkalimetalle* (Ba-Sr-Mg-Ca) eignet sich am besten eine Pufferlösung von 0,05 m Citronensäure, mit Ammoniak auf p_H 5,5 eingestellt. Zur Sichtbarmachung besprüht man mit Alizarin S-Lösung und bedampft dann mit Ammoniak. Unter den gleichen Bedingungen gelingen die *Trennungen Hg-Mn-Pb-Co-Ni-Fe-Cu* sowie *Mg-Ca-Cd-Zn-Al*. Im ersten Fall verwendet man Ammoniumsulfid- und Natriumperoxydlösungen (für Mn) als Sprühreagentien, im zweiten Fall Oxinlösung mit folgendem Bedampfen mit Ammoniak. Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}, UO_2^{2+} und Al^{3+} können bei p_H 5,5 zwei Zonen bilden entsprechend zwei Komplexen mit verschiedenem Ionisationsgrad. *Pb-Cu-Bi-*U^{VI}*-*Mo^{VI}*-*Fe^{III} sowie *Tl*$^+$*-Cd-Co-As-Ni* werden bei p_H 3,1 (0,05 m Citronensäure und Ammoniak) in 30 min bei 140 V/min getrennt. Zum Nachweis dienen Ammoniumsulfid sowie $K_4Fe(CN)_6$ (für U, Mo, Fe). Weiter lassen sich Sb^{III}, Sn^{II}, *Cd*, As^{III} bei p_H 5,5, Mo^{VI}, V^{V} *und* Ti^{III} bei p_H 2,9 trennen. — Die Versuche wurden mit der früher beschriebenen verbesserten Apparatur[2] ausgeführt. Zur Konstanthaltung des Druckes diente eine einfache pneumatische Vorrichtung. Wurde der Druck nicht konstant gehalten, so erwärmte sich der Streifen häufig um mehrere Grade über die mittlere Temperatur des Kühlwassers (9—10° C).

[1] Nature (London) **180**, 596—598 (1957). Tate and Lyle, Ltd., Keston, Kent (England). — [2] Gross, D.: Nature **176**, 72 (1955); **178**, 29 (1956); vgl. diese Z. **151**, 453 (1956); **161**, 453 (1958). B. Sansoni

Neue Elektrophoreseapparate wurden von F. Segovia García[1] angegeben. Die Dauer einer Elektrophorese von im Durchschnitt 8 Std einerseits und die Belange des Mediziners bei Anwendung der Elektrophorese in der klinischen Diagnostik anderer-

seits, waren dabei Anlaß zur Konstruktion von Geräten, mit denen mindestens fünf Elektrolysen an je drei Streifen gleichzeitig aber unabhängig voneinander ausführbar sind und wofür ein Standgerät und ein kleineres transportables Gerät abgebildet sind. (Nähere Beschreibungen fehlen.) Durch Kombination dieser Geräteinheit werden Geräte erstellt, mit denen bis zu 50 Simultanbestimmungen möglich sind. — Ausführlich erörtert werden Überlegungen, die zum Aufbau dieser Geräte führten, und die für klinische Zwecke beste Auswertung der Pherogramme. Die Elution und colorimetrische Analyse wird der Densitometrie vorgezogen, da sie einfacher, zeitsparend und genauer ist. Auf die Bedeutung von „Zwischenzonen" bei der Proteinbestimmung in Serum für klinische Zwecke wird eingegangen.

[1] Laboratorio (Granada) **24**, 101—111 (1957). Sevilla (Spanien). K. Cruse

Elektrochromatographie. L. Cavallaro, C. Bighi und G. Trabanelli[1] berichten über die Anwendung des Verfahrens der kontinuierlichen Elektrochromatographie zur *Trennung und quantitativen Bestimmung der Ionenpaare* Cu^{2+}/Ni^{2+} *und* Ni^{2+}/CrO_4^{2-}. Unter Anwendung der etwas abgeänderten Technik nach E. L. Durrum[2] bringt man die zu untersuchende Probe auf einen Bogen Chromatographierpapier und läßt die Grundelektrolytlösung kontinuierlich durch den Bogen nach abwärts fließen. In der austretenden Flüssigkeit werden die durch das elektrische Feld quantitativ getrennten Ionen colorimetrisch bestimmt. Die Einrichtung ist so getroffen, daß gleichzeitig zwei Elektrochromatogramme eluiert werden können, von denen eines zur Lokalisierung der Banden der zu trennenden Ionen mit geeigneten Entwicklern dient. Auf dem zweiten Elektrochromatogramm werden die Eluate an den festgestellten Stellen zur colorimetrischen Bestimmung aufgefangen. Die Trennungen und das Sammeln der Eluate sind quantitativ, die Analysengenauigkeit hängt nur von der Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung ab. — *Ausführung.* Für die Versuche eignet sich das Papier Whatman 3/MM oder ein anderes Papier mit kleiner Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung. Spuren von Schwermetallen werden aus dem Papier durch Vorbehandlung mit dem Grundelektrolyten entfernt. Man bringt etwa 0,15—0,16 ml der Lösung der Metalle (mit etwa 80 μg jedes Ions) auf das Papier auf. *Zur Trennung* Cu^{2+}/Ni^{2+} dient 0,1 n Milchsäurelösung als Elektrolyt. Der senkrecht zur Strömungsrichtung wirkende elektrische Strom hat 100 V Spannung und 4 mA Stromstärke. Die Versuchstemperatur soll 20° C $\pm$ 1°, die Versuchsdauer 36 Std betragen. Da die colorimetrische Kupferbestimmung als Diäthyldithiocarbaminat durch Milchsäure gestört wird, verwenden die Verff. die Bestimmungsmethode mit Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) in Gegenwart von Malonsäure. Der entstehende olivgrüne Komplex, der durch Zugabe von Gummi arabicum in Lösung gehalten wird, behält seine Farbintensität lange bei. Die Messung erfolgt bei 620 mμ. Die Nickelbestimmung geschieht in bekannter Art mit Diacetyloxim in ammoniakalischer Lösung nach Oxydation mit Brom. Man liest 15 min nach Reagenszusatz bei 450 mμ ab. — Bei der *Analyse des Ionenpaares* Ni^{2+}/CrO_4^{2-} dient 1 m Essigsäure als Eluens, der verwendete Strom hat 100 V Spannung und 1,5 mA Stromstärke. Die Versuchsdauer beträgt wieder 36 Std. Chromat wird mit 0,25%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung in Gegenwart von Phthalsäure durch Messung bei 540 mμ bestimmt. Reduziertes Chrom(III) oxydiert man vorher mit 3%iger $KMnO_4$-Lösung in der Wärme. Die Nickelbestimmung geschieht wie oben.

[1] Ann. Chimica **47**, 189—194 (1957). Univ. Ferrara (Italien). — [2] Vgl. u. a. diese Z. **147**, 115 (1955). O. Pollak von Emhofen

Für die Gradient-Elution von Ionenaustauschern entwickeln H. Schwab, W. Rieman III und Ph. A. Vaughan[1] Gleichungen zur Vorhersage der Lage des

Maximums bei der graphischen Darstellung einer fortlaufenden Elution. Eluiert werden Chlorid, Bromid und Oxalat durch Natriumnitrat. Die aus den Gleichungen berechneten und die experimentell gefundenen Werte für die Maxima stimmen gut miteinander überein. Die Rechnungen dürften auch für Elutionen mit unterschiedlichem p_H-Wert oder mit variierten Konzentrationen eines Komplexbildners anwendbar sein. Bezüglich der umfangreichen mathematischen Ableitung und der verwendeten Experimentiertechnik wird auf das Original verwiesen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1357—1361 (1957). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA). R. KLEMENT

Umfassende Versuche zu systematischen Untersuchungen über die Elektroanalyse bei kontrolliertem Elektrodenpotential hat M. TANAKA[1] ausgeführt und über die verwendete Apparatur sowie über die zweckmäßige Arbeitsweise berichtet. In einer Reihe von Mitteilungen werden für die quantitative Abscheidung von Metallen aus verschiedenen Lösungen die in der Tabelle zusammengestellten Kathodenpotentiale (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) angegeben. Schwierigkeiten treten nur bei Abscheidung von Sb aus salpetersaurer Lösung und von Au, Ag oder Hg aus weinsaurer Lösung auf, bei denen keine quantitative Abscheidung erzielt worden ist.

Tabelle

Abgeschiedenes Metall	0.3 n HCl mit 0.14 m $NH_2OH \cdot HCl$ (1)	5 ml H_2SO_4 (1:1) je 200 ml (2)	0,4 n HNO_3 (3)	0,4 m Na-Tartrat, 0,1 m Na-hydrogentartrat (4)	1,2 n NH_4OH, 0,2 m NH_4Cl (5)
	Kathodenpotential in Volt				
Au	+ 0,60	+ 0,70	+ 0,70	+ 0,50	—
Hg	+ 0,15	+ 0,40	+ 0,40	+ 0,25	— 0,05
Ag	—	+ 0,40	+ 0,40	+ 0,30	— 0,05
Cu	— 0,15	— 0,05	— 0,05	— 0,30	— 0,45
Bi	— 0,15	— 0,08	— 0,05	— 0,35	—
Sb	— 0,20	— 0,33	— 0,30	— 0,75	—
Sn	— 0,50	—	—	—	—
Pb	— 0,55	—	+ 1,70*	— 0,50	—
Cd	— 0,80	— 0,80	—	— 0,90	— 0,90
Co	—	—	—	—	— 0,85
Ni	—	—	—	—	— 0,90
Zn	—	—	—	— 1,10	— 1,40

* Anodenpotential.— (1) Seite 344, (2) Seite 409, (3) Seite 413, (4) Seite 477, (5) Seite 482 des Originals.

[1] Jap. Analyst **6**, 341—349, 409—418, 477—486 (1957). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (Japan). K. CRUSE

Für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten an rotierenden Mikroelektroden wird von E. R. NIGHTINGALE jr.[1] die Methode von H. A. LAITINEN und I. M. KOLTHOFF[2] empfohlen. Versuche an einer etwa 12 mm langen 1 mm starken koaxial in den Halter eingeschmolzenen Platindrahtelektrode, um welche die Lösung mit 600 U/min rotiert wurde, ergaben nämlich, daß an Elektroden mit einer Empfindlichkeit von 269 (A) bzw. 116 μA/mMol/L (B) für Silber die in Abb. 1 eingezeichneten Abhängigkeiten erhalten wurden, daß der Grenzstrom also mit der

Potenz 0,67 des Diffusionskoeffizienten D_0 (bei unendlicher Verdünnung) variiert und daher mit nur wenigen Ausnahmen dem von der Theorie geforderten Verhalten folgt. — Die Abweichungen fordern jedoch eine Berücksichtigung der Abhängigkeit von i/nc (i Diffusionsstrom, n Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen, c Konzentration) von c bei konstanter ionaler Konzentration, die nicht immer linear ist und insbesondere durch Komplexbildner variiert werden kann, vor allem da auch eine Veränderung der Ladung des elektroaktiven Ions mit beteiligt sein kann. Als Grundlösung werden 0,1 m Lösungen von KNO_3, $NaClO_4$, KCl verwendet.

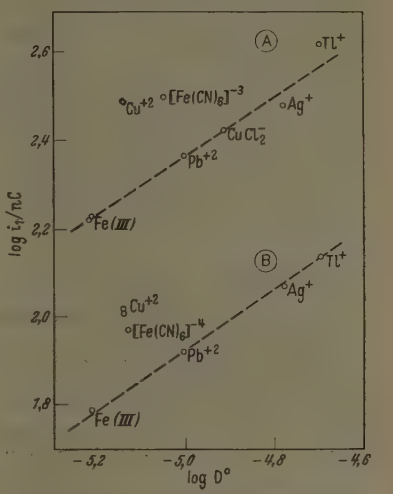


Abb. 1. log D°-log (i/nc)-Diagramm nach Versuchen von NIGHTINGALE

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 493—496 (1957). Univ. Nebraska (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **61**, 3344 (1939). K. CRUSE

Voltammetrie. Nach Untersuchungen von I. M. KOLTHOFF und E. R. NIGHTINGALE jr.[1] über das *voltammetrische Verhalten von Eisen- und Cer-Redoxsystemen* stimmen aus den Stromspannungskurven für die *potentiometrische Titration* bei konstanter Stromstärke von 2 μA abgeleitete Titrationskurven um so besser mit der Berechnung überein, je geringer die Stromstärke und je höher die Konzentration der Depolarisatoren ist. Das Eisen(II)-Eisen(III)-System erweist sich dabei experimentell als reversibler, wenn in 1 m Salzsäure gemessen wird gegenüber den gleichen Messungen in 1 m Schwefelsäure. Das Cer(III)-Cer(IV)-System trägt stark irreversiblen Charakter, auch dann, wenn anodisch vorpolarisiert wird, wenn die Anode also mit einem Oxydfilm überzogen wird, wodurch die Reversibilität sonst deutlich verbessert werden kann. Infolgedessen liegt der experimentelle Fehler bei Titration 0,002 m Lösung von Fe^{II} mit 0,002 m Lösung von Ce^{IV} in 1 n Salzsäure bei etwa 3,5%, wenn bei 2 μA gemessen wird. — Ähnliches gilt mit 2% Fehler für die Titration an *zwei* Indicatorelektroden aus Platin. Da sich eine weitere Herabsetzung der Stromstärke nicht empfiehlt, muß bei so niedrigen Konzentrationen mit möglichst großen Elektroden gearbeitet werden, so daß ihre Empfindlichkeit (= Verhältnis von Grenzstrom zur Depolarisatorkonzentration) von 100 in den ausgeführten Versuchen auf etwa 1000 μA/mMol/L erhöht wird und der Fehler auf 0,2% sinkt. — Aus den Stromspannungskurven für die *Amperometrie* an zwei Indicatorelektroden abgeleitete Titrationskurven zeigen analoge Verhältnisse bzgl. der Übereinstimmung von Berechnung und experimentellem Befund. Auf die Bedeutung der Abweichungen als Kennzeichen der Irreversibilität wird hingewiesen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 329—338 (1957). Univ. Minneapolis, Minn. K. CRUSE

Coulometrische Titrationen. N. H. FURMAN und A. J. FENTON jr.[1] stellen fest, daß die zeitraubende *Eichung eines Integriermotors für coulometrische Titrationen* sehr vereinfacht werden kann. Handelt es sich um einen auf Spannungs-

änderungen ansprechenden Integriermotor nach BETT u. Mitarb.[2] oder nach PARSONS u. Mitarb.[3], bei dem also der Spannungsabfall über einen bekannten Widerstand im Coulometrier-Stromkreis für die Umlaufgeschwindigkeit maßgebend ist, dann kann ausgenutzt werden, daß der Eichfaktor F in einer bestimmten (empirischen) Beziehung steht zum Wert dieses Widerstands R, daß dann also zur Eichung für verschiedenste Stromstärken im Coulometrier-Stromkreis, die durch diesen Widerstand variiert werden können, lediglich zwei Eichungen notwendig sind. Sie liefern eine Steigung m. Es gilt die Gleichung $F = m \cdot 1/R + b$, mit b als Konstante. Voraussetzung ist, daß eine solche Spannung am Motor anliegt, daß seine Umlaufzahl der Spannung linear proportional ist.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1213—1214 (1957). Univ., Princeton, N.J. (USA.). — [2] BETT, N., W. NOCK u. C. MORRIS: Analyst **79**, 607 (1954); vgl. diese Z. **147**, 30 (1955). — [3] PARSONS, J. S., W. SEAMAN u. R. M. AMICK: Analyt. Chemistry **27**, 1754 (1955); vgl. diese Z. **152**, 438 (1956). K. CRUSE

Polarographie. D. C. MUNRO[1] hat auf eine *Methode zur Bestimmung der Elektronigkeit von Elektrodenreaktionen aus einer polarographischen Stufe* hingewiesen, die keine graphische Auswertung erfordert, sondern auf einer Bestimmung der Potentiale am Fußpunkt und am Ende der Stufe (bei Einmünden in den Diffusionsstrom) aufgebaut ist. Der Potentialunterschied ΔE an diesen beiden Stellen des Polarogramms ist nämlich, wie sich einfach für Gültigkeit der Ilcovič-Gleichung ableiten läßt, sehr nahe gleich $-4RT/zF$, also $-0{,}1003/z$ Volt bei 18°C. Zweckmäßig wird mit dem Polarogramm eines Depolarisators verglichen, für den die Zahl der mit der Reduktion verbundenen Elektronen bekannt ist (z. B. Thallium).

[1] Nature (London) **180**, 540—541 (1957). Royal College Sci. Technol., Glasgow (Schottland). K. CRUSE

In einer Untersuchung über die relative Genauigkeit der Methode der Standardzugabe in der Polarographie hat C. SCHEJTANOW[1] besonders darauf hingewiesen, daß — konstanter Absolutfehler der Höhenmessung vorausgesetzt — bei Anwendung des Verfahrens bei konstantem Volumen ein größerer Fehler resultiert, als wenn bei veränderlichem Volumen gearbeitet wird. Das optimale Verhältnis der Stufenhöhen ohne und mit Standardzugabe liegt im ersten Fall bei 1 : 2,5, im zweiten bei 1 : 1. Mit Rücksicht auf dieses Ergebnis wird für die Methode nach M. SPALENKA als Verbesserung vorgeschlagen, das gleiche Volumen der Probenlösung einmal ohne Zusatz in 25 ml, das andere Mal in 100 ml und nach Zusatz einer solchen Menge Standardlösung zu polarographieren, daß die Konzentration des Depolarisators in beiden Lösungen nahezu gleich ist. Der relative Fehler beträgt dann nur 2,7%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 263—266 (1957). Chem.-technol. Inst., Sofia (Bulgarien). K. CRUSE

PH. J. ELVING und A. F. KRIVIS[1] haben das *eigentümliche Verhalten von kupferronhaltigen Uranylsalzlösungen in der Polarographie* eingehend untersucht und geklärt. In 10%iger Schwefelsäure (mit 0,005% Gelatine oder 0,002% Triton-X-100) als Grundlösung und nach 15—18 min langem Durchperlen von Stickstoff wird an systematisch bei Konzentrationsänderung eines jeden Partners aufgenommenen Polarogrammen gezeigt, daß die eigentümlichen Abhängigkeiten der Stufenhöhen, auch das Auftreten, Verschwinden oder Verlagern einer der Stufen, grundsätzlich mit dem Entstehen eines unlöslichen Uran(IV)-Kupferratfilms auf der Quecksilberoberfläche zusammenhängt, wodurch die Reduktion von Uranylionen er-

schwert, die des U^{VI} zu U^{IV} erleichtert und die des Kupferrons ebenfalls erschwert wird. Besonders nachdrücklich lassen sich diese Zusammenhänge durch Polarographieren mit Zusatz von Äthanol veranschaulichen: Das Kupferrat wird dann gelöst und sämtliche Anomalien des Polarogramms verschwinden bei ausreichendem Alkoholzusatz.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1292—1297 (1957). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).
K. Cruse

W. Hubicki[1] hat neue Ergebnisse über die *Polarographie in flüssigen Ammoniakaten des Ammoniumnitrats, des Ammoniumrhodanids, des Natriumrhodanids und des Lithiumnitrats* berichtet. Die früheren Messungen[2] sind nunmehr ergänzt durch die Bestimmung der Halbstufenpotentiale von *Blei* und *Thallium*. Je 1 ml der $3{,}75 \cdot 10^{-3}$m wäßrigen Lösung der Nitrate beider Metalle werden hierzu im Polarographiergefäß eingedampft und bei 110°C getrocknet, bevor sie in 2,5 ml des flüssigen Ammoniakates gelöst werden. An der Tropfcapillare mit $t = 2{,}5$ sec wird bei 18°C polarographiert. Ein Maximum bei der Tl-Analyse in den Rhodanidammoniakaten kann durch Zugabe fester Gelatine beseitigt werden. Die Halbstufenpotentiale der Tabelle sind gegen die zum Teil polarisierende Hg-Bodenanode gemessen, die Werte sind aber gut reproduzierbar.

Tabelle

	NH_4NO_3 1,5 NH_3	$LiNO_3$ 2,9 NH_3	NH_4SCN 1,9 NH_3	NaSCN 2,7 NH_3
mMol Tl	stets 0,00375			
mMol Pb	stets 0,00375			
mMol (Tl + Pb)	stets 0,00750			
$E_{1/2}$ für Tl	— 0,25	— 0,24	— 0,33	— 0,32
$E_{1/2}$ für Pb	— 0,37	— 0,37	— 0,35	— 0,34
Höhe · Volumen Grundlösung				
für Tl	70	45	66	75
für Pb	141	59,4	132	137
für Tl + Pb	205	105	196	289
Höhe Tl:Pb:(Tl + Pb)	1:1:0,94	1:0,66:0,77	1:1:1	1:0,92:0,94

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin), Sect. AA, **10**, 43—52 (1957). Univ. Lublin (Polen). — [2] Hubicki, W., u. J. Matysik: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin) AA, **9**, 1 (1954). — W. Hubicki u. Z. Zychiewicz: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin) AA, **9**, 71 (1956); vgl. diese Z. **157**, 446 (1957).
K. Cruse

Über die Polarographie in wasserfreier Essigsäure haben J. Číhalík und J. Šimek[1] Versuche angestellt, die als Grundlage für die Ausarbeitung analytischer Methoden dienen sollen. Wasserfreie Essigsäure mit ihrem Ionenprodukt $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ leitet den Strom nicht viel besser als Wasser. Geeignete Grundelektrolyte sind gesättigte Lösungen von Lithiumchlorid, Natrium- oder Magnesiumperchlorat, Natrium- oder Ammoniumacetat, ferner Lösungen von Schwefel-, Chlorwasserstoff- oder Perchlorsäure in Eisessig. Als Bezugselektrode erweist sich die „Kalomel-Acetatelektrode" als gut brauchbar. Sie besteht aus einer Schicht Quecksilber, einer dünnen Schicht Kalomelpaste und einer gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in wasserfreier Essigsäure. Die Elektrode ist beständig, gibt gleich nach dem Mischen ein konstantes Potential und ist bei den Strömen, die in der Polarographie in Betracht

kommen, praktisch unpolarisierbar. Ihr Potential gegen die wäßrige gesättigte Kalomelelektrode beträgt —0,076 V. Die Polarogramme in wasserfreier Essigsäure zeigen mitunter starke Strommaxima. Als Unterdrücker eignet sich u. a. Gelatine. Man läßt die Gelatine einige Tage in Eisessig aufquellen und erhitzt dann etwa 1 Std auf dem kochenden Wasserbad. Auch das Natriumsalz von Fuchsin ist ein guter Maximumunterdrücker z. B. bei Kupfer, bei dem Gelatine nur teilweise wirksam ist. Umgekehrt werden die Maxima bei Dichromat besser durch Gelatine unterdrückt.

J. Číhalík, J. Šimek und J. Růžička[2] untersuchen auf Grund der vorstehenden Versuche das polarographische Verhalten von *Thallium, Cadmium, Kupfer, Uran und Palladium* und kommen zu dem Ergebnis, daß sich alle genannten Metalle in wasserfreier Essigsäure gut polarographisch bestimmen lassen. Bei *Tl* und *Cd* sind die Stufenhöhen im üblichen Bereich ($5 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m) der Konzentration der Metallionen direkt proportional. Die Stufen sind gut meßbar, ohne Maxima und eignen sich zur quantitativen Bestimmung der Metalle in gesättigten Lösungen von LiCl, Natrium- und Ammoniumacetat sowie 1 m Schwefelsäure als Grundelektrolyten. Ähnliches gilt für das sechswertige *Uran* in gesättigter Natriumacetatlösung in wasserfreier Essigsäure. In gesättigter LiCl-Lösung steigt die polarographische Kurve sofort beim Lösen des Quecksilbers an, auftretende Maxima kann man durch Fuchsin unterdrücken. Die Stufenhöhe ist von der Urankonzentration linear abhängig. Das Verfahren ist zur quantitativen Uranbestimmung geeignet, sein Nachteil ist das stark positive Halbstufenpotential. *Kupfer* wird in allen Grundelektrolyten ohne komplexbildende Eigenschaften bei positiveren Werten als —0,3 V reduziert, wobei aber schwer zu unterdrückende Maxima auftreten. In LiCl-Lösung erfolgt die Reduktion in 2 Stufen, deren Gesamthöhe der Cu-Konzentration direkt proportional ist. Das Verfahren ist z. B. zur *Bestimmung von Cu-Spuren in reiner Essigsäure* gut geeignet. Bei *Palladium* ist die Stärke des Diffusionsstromes ebenfalls der Pd-Konzentration proportional. Das Halbstufenpotential von Kupfer wird durch Zugabe von überschüssigem Oxin oder Salicylaldoxim in saurer Lösung (0,5 m H_2SO_4) gar nicht, in alkalischer Lösung (Ammoniumacetat) wenig beeinflußt, ein Zeichen daß die Cu-Komplexe mit den genannten Reagentien schwach sind. Palladium bildet viel festere Komplexe, die Halbstufenpotentiale werden (in Ammonium- oder Natriumacetatlösung) in Gegenwart von überschüssigem Oxin um etwa 0,25 V, in Gegenwart von Salicylaldoxim um 0,45 V verschoben. Palladium kann auf Grund dieses Verhaltens polarometrisch titriert werden. — Zur Bestimmung kleiner Mengen *Kupfer und Palladium in wäßrigen Lösungen* fällt man die beiden Metalle bei höherer Temperatur mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Oxin oder besser Salicylaldoxim, filtriert nach kurzem Stehen in einen Glasfiltertiegel, wäscht kurz mit heißem Wasser, saugt scharf ab, löst im Tiegel in warmer Essigsäure, versetzt das Filtrat mit 5—10 ml gesätt. Lösung von Natriumacetat in Eisessig, gibt 1 ml 0,1%ige essigsaure Lösung von Fuchsinnatrium zu, füllt mit Eisessig auf 10 bzw. 25 ml auf, leitet 10—15 min Stickstoff durch die Lösung und polarographiert. Die Eichkurve kann bei Cu mit Kupferacetat (ohne Oxin) aufgestellt werden, bei Pd ist aber Zugabe eines kleinen Oxin- bzw. Salicylaldoximüberschusses notwendig. Die Halbstufenpotentiale sind genügend unterschieden, um Cu und Pd nebeneinander bestimmen zu können. Kleine Mengen Wasser (3—5%) stören bei keinem der beschrieben en Verfahren.

[1] Chem. Listy **51**, 1283—1288 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag. — [2] Chem. Listy **51**, 1663—1668 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag. A. Kurtenacker

K. Györbiró und L. Poós[1] beschreiben die *polarographische Zelle mit strömender Quecksilberelektrode*, über die J. Proszt und K. Györbiró[2] bereits an anderer Stelle

berichtet haben und die in dem Referat[2] abgebildet ist. Die von der Lösung berührte Oberfläche des Quecksilberstrahls und die Elektrodendistanz bleiben konstant und die Oberfläche des strömenden Quecksilbers ist nach Neufüllen der Zelle genau reproduzierbar. Das aus der Capillare spritzende Quecksilber fällt mit der mitgerissenen Lösung in das Elektrodengefäß zurück und fließt elektrolytfrei ab. Die Capillare ist mittels Schliff fixiert und wenn nach Neufüllen die Stellung der Zelle auf dem Stativ unverändert bleibt, ist auch die große Quecksilberfläche konstant. Die neue Zelle ist für oscillographische und gewöhnliche Polarographie geeignet.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 185—189 (1956). Techn. Univ., Budapest. — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 585 (1956); vgl. diese Z. **158**, 316 (1957).

J. Plank

II. Analyse anorganischer Stoffe

Das papierchromatographische Verhalten der Hexachloroantimonsäure haben N. Matsuura und S. Tomura[1] untersucht. Bei Verwendung von Butanol, das mit konz. Salzsäure gesättigt ist, erhält man einen R_f-Wert für das Antimon(V) von 0,80 bis 0,72. Antimon(III) zeigt einen R_f-Wert von 0,69 bis 0,76, läßt sich also mit Butanol-Salzsäure nicht neben Antimon(V) erkennen. Durch Untersuchungen mit ^{124}Sb haben die Verff. festgestellt, daß im Papierchromatogramm von H_2SbCl_6 insgesamt 4 antimonhaltige Zonen auftreten: am Start (wahrscheinlich ein Hydrolyseprodukt), ein diffuses Band im mittleren Bereich (Reaktionsprodukte, welche nicht vollständig hydrolysiert sind), ein relativ schmaler Peak bei dem oben angegebenen R_f-Wert (H_2SbCl_6), und eine undeutliche Zone in der Lösungsmittelfront (extrahierte Hexachloroantimonsäure).

[1] Jap. Analyst **6**, 205—210 (1957) (Mit engl. Zus.fass.). [Japanisch].

Klaus Brodersen

Wismut. M. B. Ščigol[1] beschreibt ein einfaches alkalimetrisches Verfahren zur Wismutbestimmung, das auch in Gegenwart von anderen Schwermetallen, organischen Stoffen, Phosphat-, Sulfationen usw. anwendbar ist. Man überführt das Wismut mit einem Natriumoxalatüberschuß in den farblosen Oxalatkomplex $[Bi(C_2O_4)_3]^{3-}$, neutralisiert vorhandene Säure mit Lauge gegen Methylrot als Indicator, scheidet das Wismut mit einem Überschuß an titrierter Alkalilauge als $Bi(OH)_3$ ab und titriert den unverbrauchten Laugerest mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurück. 1 Bi entspricht 3 NaOH. Störende Fremdstoffe (Schwermetalle usw.) werden beseitigt, indem man das Wismut zunächst aus salpetersaurer Lösung als Phosphat fällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird dann in Kaliumjodidlösung gelöst. Die Lösung wird wie angegeben weiter behandelt. In Anwesenheit von Blei fällt man dieses zunächst als Sulfat. Das Verfahren eignet sich u. a. zur *Bi-Bestimmung in Erzen, Legierungen sowie in Lösungen, die Phosphat, Oxalat, Salicylat oder andere organische Stoffe enthalten.* — *Ausführung.* Man versetzt die siedende, etwa 0,5 n salpetersaure Probelösung mit einem Überschuß an 0,1 n Na_2HPO_4-Lösung, siedet 2 min, filtriert $BiPO_4$ ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Der Niederschlag wird im Fällungskolben in 10—15 ml 0,1 n H_2SO_4 in Anwesenheit von 0,5—1 g KJ gelöst. Man siedet 2 min bis zur völligen Auflösung, entfärbt mit 0,4 n $Na_2C_2O_4$-Lösung, setzt 5 g KCl hinzu, kühlt ab und titriert die freie Säure mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot. Dann setzt man noch einen gemessenen Überschuß an 0,1 n NaOH-Lösung hinzu, siedet 2—3 min und titriert den Überschuß mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurück. In Gegen-

wart von Blei fällt man mit 5—10 ml gesättigter (11%iger) K_2SO_4-Lösung, löst das Wismut durch Schütteln mit 1 g KJ (10 min Stehen), füllt zur Marke auf, filtriert, entfärbt 25 ml des Filtrats mit Na-Oxalat und verfährt weiter wie oben. 8 Beleganalysen ergaben fast genau den theoretischen Wert.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 481—484 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst., Kiev. A. v. WILPERT

H. KHALIFA[1] hat den *Azofarbstoff Fast Grey RA* für eine empfindliche *photometrische Wismutbestimmuug* benutzt. Nach Ermittlung der günstigsten Bedingungen wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen: Die schwach salpetersaure (0,01 n) Wismutlösung mit 0,1—1 bzw. 1—7 μg Bi/ml wird im 10 ml-Meßkolben unter jeweiligem Umschütteln mit 4,5 ml 0,02 n Salpetersäure und je nach Bi-Gehalt mit 1 ml 0,01 oder 0,1%iger wäßriger Reagenslösung versetzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gegen einen Blindansatz bei 570 mμ gemessen. Die Einmeßkurven stellt man mit Wismut-Testlösung unter den gleichen Bedingungen auf. Sie erfüllen für den angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Das Maximum der Färbung wird sofort erreicht, sie ist bei geringen Konzentrationen mehrere Stunden, bei höheren etwa 20 min beständig. Cu, Ni, Cd, V, und Fe^{3+} stören. Al, Co, Zn, Hg^{I}, Pb und U stören nicht, wenn nicht mehr von den Metallen als das zehnfache der Bi-Menge vorhanden ist. Der Eiseneinfluß kann durch Zugabe von einigen Tropfen 0,2 m Ascorbinsäurelösung beseitigt werden. Über die Ausschaltung der anderen Störelemente werden keine Angaben gemacht. Der 10fache Überschuß der Anionen Chlorid, Sulfat, Wolframat, Citrat, Oxalat und Tartrat verursachte bei Anwesenheit von 10 μg Bi kleinere Abweichungen als 10%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 318—321 (1957). 2. Chem. Inst., Univ. Wien. H. POHL

M. BOBTELSKY und R. RAFAILOFF[1] beschreiben *die mikroheterometrische Bestimmung von Wismut mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat*. Die Bestimmung läßt sich auch bei Gegenwart vieler anderer Metalle, wie Ca, Ba, Mg, Zn, Mn^{II}, Ni, Co, Fe^{III}, Cr^{III}, Al, Cd, Pb, Hg^{II} und Ag durchführen. Der Endpunkt wird bei dieser Titrationsart, die schon wiederholt ausführlich beschrieben worden ist[2], durch Messung der maximalen Trübung ermittelt. Kupfer und Antimon stören, da in ihrer Anwesenheit die Trübung auch nach Erreichen des Endpunktes weiter zunimmt. — *Ausführung.* 20 ml der Lösung mit etwa 2 mg Bi titriert man mit einer 0,0066 m Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat bei 20° C. Bei Gegenwart von Ca, Ba, Mg und Fe^{III}, aber auch wenn keine fremden Ionen zugegen sind, versetzt man die Lösung vor der Titration mit höchstens 5 ml einer 1 m Natriumcitratlösung + 1 ml konz. Ammoniak. Ist Cr^{III} vorhanden, so werden 5 ml 1 m Kaliumtartratlösung + 1 ml konz. Ammoniak hinzugefügt. Zn, Ni, Cd, Hg^{II} und Ag werden durch 1 ml 1 m Kaliumtartrat + 1 ml konz. Ammoniak + 3—10 ml 3 m KCN-Lösung getarnt und Mn^{II}, Co, Al und Pb durch 12 ml einer 0,2 m Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat + 1 ml konz. Ammoniak. — Die Titration kann in 10—15 min ausgeführt werden, die Fehler sind nahezu gleich Null. 2 Mol Natriumdiäthyldithiocarbaminat entsprechen 1 Mol Bi.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 488—492 (1957). Univ. Jerusalem (Israel). — [2] BOBTELSKY, M., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 172 (1955); **15**, 62, 164 (1956); **16**, 321 (1957); J. Inorg. a. Nuclear Chem. **2**, 38 (1956); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956); **155**, 351, 383/384, 458 (1957); **159**, 62 (1957). G. DENK

Über die Anwendung der Ascorbinsäure bei der amperometrischen Titration von Vanadium(V) und Cer(IV) in Gegenwart anderer Elemente berichten Z. A. GALLAJ, V. G. TIPCOVA und V. M. PEŠKOVA[1]. Die Ascorbinsäure (AS) oxydiert sich an der

rotierenden Pt-Elektrode; das Halbwellenpotential hängt indes von der Acidität und der Ascorbinsäurekonzentration der Lösung ab. Wird jedoch die AS mit ÄDTA und Ameisensäure stabilisiert, so kann man sie als Reagens bei der amperometrischen Titration von Vanadin(V), Cer(IV) und Eisen(III) mit Erfolg verwenden. — *Arbeitsweise.* Man löst 4,4 g AS im Literkolben, setzt 4 ml 75%ige Ameisensäure und 0,1 g ÄDTA hinzu und füllt auf; die Titerstellung der 0,05 n AS-Lösung erfolgt mit KJO_3 potentiometrisch. — *Bestimmung* von *Vanadin(V).* Man kann die etwa 0,04 m Ammoniumvanadatlösung mit 0,05 m AS-Lösung in 1 bis 0,1 n H_2SO_4 (Grundlösung) bei +0,9 V scharf titrieren. Die Kurve hat die _/-Form. In 0,1 n H_2SO_4 kann man mit 0,005 n AS-Lösung bis hinab zu 0,04 mg Vanadin auf ±0,001 mg genau bestimmen. Ni, Mn, Zn, Al und Cr stören selbst in 100fachem und größerem Überschuß nicht, auch die 50fache Ti-Menge stört nicht. Mo^{VI} stört schon bei 20fachem Überschuß, bei 40fachem ist das Vanadin nicht mehr bestimmbar. Wolfram darf nur in gleicher Menge wie Vanadin vorhanden sein, bei größerer Menge fallen die V-Werte zu niedrig aus. 10fache Fe^{3+}-Mengen ergeben immer noch befriedigende V-Werte. Größere Fe-Mengen werden chromatographisch (mit dem Kationit SBS) in schwefelsaurer Lösung unter Zusatz der gegenüber Vanadin 5fachen Menge H_2O_2 abgetrennt (man zersetzt das H_2O_2 im Eluat mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung und dessen Überschuß mit Oxalsäure). Auf diese Weise werden gute V-Werte bei bis zu 100fachem Fe-Überschuß erzielt. Das Verfahren kann zur *Stahlanalyse* dienen. — *Bestimmung von Cer.* Cer(IV)-sulfat wird in 2 n oder besser 5 n Schwefelsäure mit AS-Lösung bei +0,3 bis +0,5 V titriert. Eisen(III) stört dabei nicht. Nach dem Abfall des Kathodenstromes auf Null wird mit Ammoniak neutralisiert, das ausgefallene $Fe(OH)_3$ in 0,1 n H_2SO_4 gelöst. Man erwärmt auf 40—60° C und titriert das Eisen bei 0 V bis zum Abfall des Diffusionsstroms auf Null. Der Äquivalenzpunkt wird wie in den anderen Fällen graphisch festgestellt. Die Analysenfehler betragen 0,01—0,06 mg bei Anwendung von 0,8—1,6 mg Ce und ±0,03—0,08 mg bei Anwendung von 2—10 mg Fe.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 469—475 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau. A. v. Wilpert

Die Trennung von Niob und Tantal kann nach A. K. Majumdar und J. B. Ray Chowdhury[1] durch Fällung mit Kupferron bei p_H 4,5—5,5 erfolgen, wobei bis zu einem Verhältnis Nb : Ta = 1:2 nur das Niob ausfällt. Bei höherem Tantalgehalt bleibt ein Teil des Niobs in Lösung. Eine Trennung zwischen den Verhältnissen 30:1 und 1:30 kann jedoch erzielt werden, wenn Sn^{2+} oder Sn^{4+} mitgefällt wird. Andere Ionen, ausgenommen U, Be, Ti und PO_4^{3-}, können durch Äthylendiamintetraacetat maskiert werden. Bei Anwesenheit von Titan gelingt die Trennung noch bis zum Verhältnis Nb:Ta = 1:1,5. Liegt ein hundertfacher Überschuß an Eisen oder anderen dreiwertigen Metallen vor, so muß umgefällt werden. Die Methode bewährte sich bei synthetischen Metallmischungen und bei *niobhaltigem Stahl.*

[1] Naturwissenschaften **44**, 420 (1957). Jadavpur Univ., Kalkutta (Indien). G. Denk

Zur Bestimmung von Tantal in Anwesenheit von Niob empfehlen R. W. Moshier und J. E. Schwarberg[1] die Fällung mit *N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin,* das bereits früher[2] als Reagens zur Bestimmung verschiedener Metalle vorgeschlagen worden ist. Tantal wird in Anwesenheit von Flußsäure bei etwa p_H 1,2 quantitativ als weißer Niederschlag gefällt, während Niob durch die Flußsäure bis zu einem gewissen Grade maskiert wird. Bei Gegenwart von mehr als 10 mg Niob, außerdem aber bei längerem Stehen vor der Filtration ergibt sich eine beträchtliche Mit-

fällung des Niobs. Man muß eine gewisse Wartezeit einhalten, um einerseits eine quantitative Tantalfällung zu gewährleisten, andererseits die Mitfällung des Niobs auf ein kleines Maß zu reduzieren. In Gegenwart größerer Niobmengen ist die Tantalfällung 1—2mal zu wiederholen. Von Fremdstoffen stören Titan und Zirkonium ähnlich, aber nicht so stark wie Niob. Molybdän und Wolfram werden vor der Ta-Bestimmung mit Kupferron abgetrennt. Die Analysenfehler betragen etwa 0,2 mg Ta_2O_5. — *Ausführung.* Man löst etwa 0,1 g Probe mit nicht mehr als 50 mg Ta_2O_5-Gehalt unter Erwärmen in 5 ml konz. Flußsäure, gibt nach dem Abkühlen 3 ml 50%ige Schwefelsäure zu (womit in 300 ml Endlösung p_H 1,0 ± 0,1 erreicht wird) und dampft dann bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein. Nach dem Abkühlen löst man den gelatinösen Rückstand in 2 ml 4 n Flußsäure und gießt die Lösung in ein Gemisch von 185 ml Wasser und 2 ml 4 n Flußsäure. Man wäscht noch zweimal mit je 0,5 ml 4 ml Flußsäure und etwas Wasser nach, fällt unter starkem Rühren mit einer heißen Lösung von 0,4 g Reagens in 100 ml Wasser, kühlt, läßt $2^1/_2$ Std bei Raumtemperatur stehen, filtriert, wäscht 8mal mit einer Lösung von 0,6 g Reagens in 200 ml Wasser, glüht bei 900° C und wägt. Zur wiederholten Fällung wird der geglühte Niederschlag wie beschrieben gelöst.— Proben, die Mo oder W enthalten, werden wie oben in Lösung gebracht, doch nimmt man den Eindampfrückstand mit nur 1 ml 4 n Flußsäure auf und gießt in 140 ml Wasser, die 0,5 ml 4 n Flußsäure enthalten. Die schließlich 150 ml betragende und 2,5 ml 4 n Flußsäure enthaltende eiskalte Lösung wird mit 5 g Ammoniumacetat auf p_H 3—4 gebracht und unter starkem Rühren mit 50 ml oder mehr kalter 0,2 m Kupferronlösung gefällt. Man läßt mindestens 2 Std im Eisbad zur Vervollständigung der Fällung stehen, filtriert, wäscht 8mal mit 0,02 m Kupferronlösung, dann 5mal mit 5%iger Ammoniaklösung (zur Entfernung von spurenweise mitgefälltem Mo und W), glüht bei 900° C und verfährt zur Ta-Bestimmung wie oben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 947—951 (1957). Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA). — [2] Shome, S. Ch.: vgl. diese Z. **131**, 366 (1950); **137**, 286 (1952/53).

Klaus Brodersen

Elementarer Schwefel läßt sich nach M. J. Maurice[1] in Hexan UV-spektralphotometrisch bei 276 mμ quantitativ bestimmen. Die bei dem Verfahren nach N. G. Heatley und E. J. Page[2] störenden Schwefelverbindungen wie, Sulfide, Sulfate, Thiosulfate u. a., stören wegen der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in n-Hexan nicht. — Zur *Ausführung* der Bestimmung wird die Probe in sehr reinem n-Hexan gelöst und soweit verdünnt, daß die Endlösung 5—40 μg Schwefel/ml enthält. Man mißt die Extinktion der Probe bei 276 mμ in 1 cm-Küvetten gegen reines Lösungsmittel (Unicam Spektralphotometer S. P. 500) und entnimmt den Gehalt der vorher aufgestellten Eichkurve oder man berechnet den Wert aus der Gleichung der Eichgeraden. ($E_{276} = 0{,}0284\,C - 0{,}000082\,C^2$). Die Standardabweichung der Methode beträgt 0,23 μg Schwefel/ml. Die Arbeit enthält ferner die Absorptionsspektren von Schwefel in Petroläther und n-Hexan, die Eichkurve und eine ausführliche Behandlung der Standardabweichung.

[1] Anal. chim Acta (Amsterdam) **16**, 574—577 (1957). N. V. Onderzoekingsinst. „Research" (A.K.U. and affil. Comp.) Arnhem (Niederlande). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1854 (1952); vgl. diese Z. **143**, 306 (1954).

H. Specker

Drei Bestimmungsmethoden von kolloidem Schwefel werden von M. J. Maurice[1] kritisch überprüft. Behandelt werden: 1. die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung und Rücktitration des Überschusses an Permanganat, 2. die Reduktion zu Sulfid mit Zink in salzsaurer Lösung mit komplexometrischer Sulfidbestimmung und 3. die Überführung in Thiosulfat mit Sulfit und jodometrischer Thio-

sulfatbestimmung. — Nach dem *Verfahren 1* werden 5 ml der Lösung, die 5—10 mg Schwefel enthalten sollen, mit 50 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung und 25 ml 10 n Natronlauge versetzt und 10—15 min auf 40—45° C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 25 ml Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und titriert in bekannter Weise den Überschuß an Permanganat zurück. — Nach dem *Verfahren 2* gibt man in die Destillationsapparatur zunächst die Probe (mit 1—10 mg S), fügt 5 g As-freies Zink hinzu und leitet 15 min Stickstoff durch die gesamte Apparatur. Dann läßt man durch einen Schütteltrichter 25 ml 5 n Salzsäure in die Probe einfließen, reduziert etwa 1 Std in der Kälte und kocht dann etwa 10 min. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird vorher einmal in 4 n Schwefelsäure gewaschen und dann in zwei Waschflaschen mit eingestellter (0,02 n) Kupferacetatlösung in 0,5 n Essigsäure aufgefangen. Der Überschuß der Kupferionen wird dann in bekannter Weise komplexometrisch bestimmt. — Für das *Verfahren 3* fügt man zu der Probelösung mit 1—10 mg S 25 ml 0,5 n Natriumsulfitlösung und erhitzt 30 min auf dem Dampfbad. Nach Kühlung versetzt man mit 40 ml 40%igem Formaldehyd, neutralisiert die Lösung mit 1 n Schwefelsäure gegen Methylorange und titriert dann mit einer 0,01 n Jodlösung mit Stärke als Indicator. In derselben Weise wird eine Blindwertbestimmung ohne kolloiden Schwefel aber mit denselben Reagentien durchgeführt und der erhaltene Blindwert von dem Probenwert abgezogen. — Der Vergleich der drei Verfahren ergibt sehr gute und reproduzierbare Werte nach den Methoden 1 und 2, während die Bestimmung als Thiosulfat mit einem durchschnittlichen Fehler von —13% behaftet ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 578—581 (1957). N. V. Oderzoekingsinst. „Research" (AKU and affil. Comp.). Arnhem (Niederlande). H. Specker

Sulfide lassen sich oxydimetrisch mit *Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösungen* bestimmen, berichtet M. Kiboku[1]. Als Indicator dient hierbei Nitroprussidnatrium. Man titriert bei p_H-Werten von 10—12. Sulfit und Thiosulfat stören die Titration nicht.

[1] Jap. Analyst **6**, 491—493 (1957) [Japanisch]. (nach engl. Zus.fass. refer.) Kinki Univ. (Japan). Klaus Brodersen

Zur indirekten amperometrischen Sulfatbestimmung hat V. V. Tenkovcev[1] das Verfahren von B. Warshowsky, T. E. Shook und E. J. Schantz[2] insofern etwas abgeändert, als die Rücktitration des Bariumüberschusses mit Chromat bei etwa 0 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) statt bei —1,35 V erfolgt. Der optimale p_H-Bereich liegt bei p_H 5,6—6,3. Die Bestimmung kann in Gegenwart großer Alkalisalzmengen und der Mehrzahl der Schwermetalle ausgeführt werden. — *Ausführung.* Zu 25 ml der Prüflösung, angesäuert mit 1 ml Salzsäure (1:1), wird bei Siedehitze eine abgemessene Menge 0,07 n $BaCl_2$-Lösung zugegeben. Nach dem Abkühlen neutralisiert man (Methylorange), setzt 5 ml 5 n Ammoniumacetatlösuug hinzu (p_H jetzt 5,5—6,2) und titriert den Bariumüberschuß amperometrisch mit 0,07 m K_2CrO_4-Lösung bei 0 V zurück. Die kleinste Menge SO_4^{2-}, die noch genügend genau bestimmt werden konnte, betrug 3—4 mg. Die Lösungen enthielten 0,2—0,5 n Zn-Salz und 0,5 bis 1,0 n NaCl. *Bei Bestimmung von Bleisulfat in aktiven Akku-Massen* wird zunächst PbO_2 mit Salzsäure in $PbCl_2$ übergeführt, dann wird das Blei mit metallischem Zink im Acetatgemisch (gleiche Volumina 5 n Essigsäure und 5 n NH_4-Acetatlösung) reduziert. *Zur Sulfatbestimmung in Nickelhydroxyd* wird die Probe in möglichst wenig Salzsäure gelöst und das Sulfat dann wie angegeben amperometrisch bestimmt. Bei unbekannter Menge SO_4^{2-} kann man zunächst eine angenäherte Bestimmung durchführen, um den nötigen Überschuß an $BaCl_2$ zu be-

stimmen (er soll 3—5 ml betragen), oder man titriert 2mal, indem man nur immer 3—5 ml $BaCl_2$-Lösung zusetzt und danach jedesmal 3 –5 Tropfen K_2CrO_4-Lösung zugibt. Ist das Barium völlig ausgefällt, so gibt der Zusatz von K_2CrO_4 kein Ansteigen des Stromes zu erkennen. Dann setzt man 5 ml Alkohol hinzu und titriert mit Chromat zu Ende. Das Mitfällen von fremden Sulfaten wird durch Erhitzen der sauren Lösung verhütet; die Fehler übersteigen nur selten 1—1½%. Wird Bariumsulfat kalt gefällt, so erhält man um 3% zu niedrige Ergebnisse (bei > 10% SO_4^{2-}). Dieser Fehler durch die mitgefällten Sulfate kann mit dem Korrekturfaktor 1,03 befriedigend eliminiert werden.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 504—508 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forsch.-Inst. Akkumulatoren, Leningrad. — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1051 (1954); vgl. diese Z. **145**, 357 (1955). A. v. Wilpert

Selen. Nach V. V. Pacuk[1] eignet sich zum *Nachweis von Selen in der 4- oder 6wertigen Form* der bekannte Redoxindicator N-Phenylanthranilsäure (Diphenylamin-o-carbonsäure) (PhA), der in 24 n Schwefelsäure durch beide Wertigkeitsstufen des Selens in die intensiv blauviolett gefärbte oxydierte Form übergeführt wird, während Selen(VI) über Selen (IV) schließlich in elementares Selen übergeht. Sb^{3+}, As^{3+}, Sn^{4+}, Mo, Cu, Al, Zn, Tl stören die Reaktion nicht; störend wirken jedoch Sn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Oxydantien und Reduktionsmittel. Ein Überschuß an PhA ist zu vermeiden, da er zur Entfärbung führt. Die optimale Menge beträgt 0,0003 bis 0,0006 g. Eine auftretende kirschrote Färbung des Selens mit PhA ist instabil (sie tritt bei geringerer Konzentration der Schwefelsäure auf). — *Ausführung.* Enthält die Prüflösung weniger als 5 mg Se/ml, so vermischt man 0,5 ml dieser Lösung mit 1 ml konz. Schwefelsäure, setzt 1 Tropfen 1%ige PhA-Lösung (in konz. H_2SO_4) hinzu und erhitzt fast bis zum Sieden. Bei Anwesenheit von Se erscheint eine blauviolette Färbung, die colorimetriert werden kann (sie befolgt das Lambert-Beersche Gesetz), zu welchem Zweck die Lösung mit 24 n H_2SO_4 zu verdünnen ist. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt $5 \cdot 10^{-7}$ g Se als Selenat (Grenzkonzentration 1:100000), $3 \cdot 10^{-6}$ g als Selenit. Zur Ausführung als Tüpfelreaktion wird 1 Tropfen Prüflösung mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 und 1 Tropfen PhA-Lösung (in konz. H_2SO_4) vermischt. Hier ist die Empfindlichkeit 10^{-7} g als Selenat, 10^{-6} g als Selenit. — Bei größeren Se-Mengen versagt die Reaktion, da das Selen zu elementarem Se reduziert wird, das sich kolloidal oder grobdispers ausscheidet. Daher nimmt man von einer Prüflösung, die mehr als 5 mg Se/ml enthält, nur 1 Tropfen zu 1 ml 24 n H_2SO_4 (2 Volumina konz. H_2SO_4 + 1 Volum Wasser), setzt 1 Tropfen PhA-Lösung hinzu und verfährt weiter wie oben.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 509—512 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vachrušew-Berg-Inst., Sverdlovsk. A. v. Wilpert

Für die oxydimetrische Bestimmung von Chrom, Molybdän und Wolfram mit einer 0,1 n Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ empfiehlt M. Kiboku[1] zur Maskierung die Zugabe von $Na_5P_3O_{10}$ oder $Na_4P_2O_7$. Bei Gegenwart von $Na_5P_3O_{10}$ wird Cr^{II} bei p_H unter 10,7 zu Cr^{III} oxydiert, Mo^{III} zu Mo^{VI} bei p_H 9,1—11,2 und W^{IV} zu W^{VI} bei p_H 6,6—10,6. Bei Anwesenheit von $Na_4P_2O_7$ wird Cr^{II} bei p_H unter 10,4, Mo^{III} bei p_H 8,8—11,0 und W^{IV} bei p_H 6,5—10,6 titriert.

[1] Jap. Analyst **6**, 356—359 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Kinki Univ. (Japan). G. Denk

Zur quantitativen photometrischen Chromatbestimmung verwenden F. Buscarons und J. Artigas[1] die bekannte Nachweisreaktion von CrO_4^{-2}-Ionen mit *o-Dianisidin*. Die mit dem Reagens entwickelte rote Farbe hat im p_H-Bereich von

1,2—2,7 eine konstante Extinktion; sie ist unabhängig von der verwendeten Säure und bleibt über 20 min konstant. Das Absorptionsmaximum liegt bei 450 mμ. Nach der Eichkurve ist das Beersche Gesetz von etwa 0,6—4 μg Cr/ml erfüllt. — Zur *Ausführung* der Bestimmung gibt man in einen 25 ml-Meßkolben die Probenlösung und fügt 0,5 ml Reagenslösung hinzu. (1 g o-Dianisidin in 2 ml heißer konz. Essigsäure lösen und mit Wasser auf 100 ml auffüllen; die Lösung soll farblos sein). Nach Zugabe von 2 ml 2n Schwefelsäure wird bis zur Marke aufgefüllt und die Extinktion nach 5 min bei 450 mμ gemessen. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 1,5%. Al, Cr^{III}, Ni, Co und Zn stören nicht, Pb, Bi, Cd und As nur bei großem Überschuß. Alle Oxydationsmittel ergeben eine ähnliche Farbreaktion. Praktische Analysenbeispiele werden nicht angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 452—454 (1957). Univ. Barcelona (Spanien). H. Specker

Wolfram. B. Breyer und S. Hacobian[1] haben in Fortführung früherer Untersuchungen über Tensammetrie[2] das tensammetrische Verhalten des Wolframations untersucht. Wird ein Polarogramm in der Weise aufgenommen, daß die Stromspannungskurve bei gleichzeitig überlagertem niederfrequentem Wechselstrom von 15 mV Effektivspannung gemessen wird („Tensammetrie"), dann werden bei Natriumwolframat in 0,1 m Phosphat-Acetat-Borat-Pufferlösung[3] vom p_H-Wert 1,8 für Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-3} m zwei zunehmend ausgeprägte Wechselstrom-Maxima bei —0,4 und —0,64 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode erhalten. Sie lassen sich auch in 0,5 m Natriumperchlorat- oder in 0,1 m Überchlorsäure-Grundlösung feststellen. Die Stromspitzenhöhe ist stark konzentrationsabhängig und erreicht bei 10^{-3} m Lösung fast einen Grenzwert. An Eichaufnahmen sind jedoch Konzentrationsbestimmungen bis zu diesem Gehalt möglich. In derselben Pufferlösung vom p_H-Wert 4 tritt nur ein kleines Maximum auf.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 497—500 (1957). Univ. Sidney (Australien). — [2] Breyer, B., u. S. Hacobian: Austral. J. sci. Res., Ser. A **5**, 500 (1952). — [3] Prideaux, E. B. R., u. A. T. Ward: J. chem. Soc. (London) **125**, 426 (1924). K. Cruse

Über die Selenite des Uranyls und Thoriums haben Je. I. Krylov und V. G. Čuchlancev[1] Untersuchungen angestellt. Die durch Fällung von Uranylacetat- bzw. Thoriumchloridlösung mit überschüssiger seleniger Säure bei etwa 50° C erhaltenen Niederschläge haben nach dem Trocknen die Zusammensetzung UO_2SeO_3 bzw. $Th(SeO_3)_2$. Niederschläge mit den gleichen Molverhältnissen der Reaktionspartner bilden sich auch bei stufenweiser Fällung. Uranylselenit beginnt aus salpetersaurer Lösung zwischen etwa p_H 1,5 und 2,25, aus schwefelsaurer Lösung zwischen p_H 2,4 und 3,4 auszufallen. Für Thoriumselenit gelten aus salpetersaurer Lösung die p_H-Werte 0,75—1,20, aus schwefelsaurer Lösung die p_H-Werte 1,60 bis 2,47. Die niedrigeren p_H-Werte sind für Lösungen mit 3,0 g/l Uran oder Thorium, die höheren p_H-Werte für Lösungen mit 0,5 g/l Uran oder Thorium festgestellt. Aus den bei wechselnden p_H-Werten gefundenen Löslichkeitswerten (20° C) ergeben sich die Löslichkeitsprodukte $[UO_2^{2+}]\,[SeO_3^{2-}] = 3{,}8 \cdot 10^{-11}$ bzw. $[Th^{4+}]\,[SeO_3^{2-}]^2 = 1{,}35 \cdot 10^{-20}$.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 451—456 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Uraler polytechn. Inst. Sverdlovsk. A. v. Wilpert

Fluorid. *Die colorimetrische Bestimmung von Fluorid* bei einer Konzentration über $5 \cdot 10^{-4}$ m kann nach H. M. Perry jr.[1] als *Fluormethämoglobinkomplex* erfolgen. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Darstellung der Hämoglobinlösung wird 1 Volumteil gewaschener Erythrocyten in 9 Volumteilen destillierten Wassers aufgeschlämmt

(laking) und filtriert. Dann gibt man $^1/_{50}$ des Volumens 1 m $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung hinzu, läßt 60 min stehen und entfernt das überschüssige Cyanoferrat, indem man 3 mal eine 24stündige Dialyse gegen 100 Volumteile einer 0,15 m NaCl-Lösung (p_H 7) unter dauerndem Schütteln durchführt. Diese Lösung verdünnt man mit einer 0,15 m Kochsalzlösung, bis die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 605 mμ 1,2—2,4 beträgt; wenn nötig, wird der p_H-Wert mit einem Phosphatpuffer auf 7,0 gebracht. — Zu 1 ml dieser Lösung gibt man die Probelösung und verdünnt mit 0,5 m NaCl-Lösung auf 3 ml. Die Extinktion wird zwischen 15 und 30°C gegen Wasser bei 605 mμ mit einer Spaltbreite von 0,45 ± 0,15 mm gemessen. Die molekularen Extinktionskoeffizienten für Methämoglobin und Fluormethämoglobin werden zu $3{,}65 \cdot 10^3$ und $1{,}14 \cdot 10^4$ gefunden, die Dissoziationskonstante des Fluorkomplexes zu etwa $2{,}5 \cdot 10^{-2}$.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **67**, 398—403 (1957). Barnes Hospital, St. Louis, Miss. (USA.). G. Denk

Die Störungen der Fluoridbestimmung nach Scott-Sanchis[1] durch Aluminium, Carbonate, Hydroxyde, Eisen, Mangan, Phosphate, Sulfate und organische, farbentwickelnde Materialien lassen sich durch *Fällungmit Cadmium- und Quecksilbernitrat* umgehen, so berichtet R. E. Shoup[2]. Man muß bei der Fällung einen p_H-Wert von 8 durch Zufügen eines Natronlauge-Borsäure-Puffers aufrecht erhalten. — *Arbeitsvorschrift.* Man mischt 150 ml der Probelösung mit etwa 10 Tropfen Pufferlösung (20 g Borsäure + 20 g Natriumhydroxyd in 100 ml) und fügt 0,25—0,30 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ hinzu, wobei sich ein flockiger Niederschlag bildet. Wird dabei der p_H-Wert 8 unterschritten, so fügt man noch einige Tropfen Pufferlösung hinzu. Durch Zugabe von 0,2 g $Hg(NO_3)_2$ wird nun die Fällung vollendet. (Diese Zugabe kann bei Anwesenheit von weniger als 200 mg Sulfat/l unterbleiben, ist nur Sulfat vorhanden, erübrigt sich die Zugabe des Cadmiumnitrats und der Pufferlösung.) In der filtrierten oder zentrifugierten Lösung wird die Fluoridbestimmung durchgeführt.

[1] Amer. Pub. Health Assoc. New York: Stand. Meth. Exam. Wat. Sewage, Ind. Wastes (1955) S. 99, 103 u. 104. — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1216—1218 (1957). Departm. Health, Columbus, Ohio (USA). Klaus Brodersen

Chlorid, Bromid, Jodid. N. H. Farlow[1] beschreibt eine chromatographische Methode *zum Nachweis von Chlorid, Bromid und Jodid in Kristallen, die nur 10^{-10} g schwer sind.* Man bringt den zu untersuchenden Kristall auf einen Film, der in der empfindlichen Schicht frisch gefälltes Silberdichromat enthält[2] und hängt den Film 15 min in eine Wasserdampfatmosphäre von 70°C, wobei die Halogene in den Film diffundieren und dort mit dem Silberdichromat reagieren. Wegen der verschiedenen Löslichkeit der Silbersalze bilden sich auf dem roten Film entfärbte Ringe aus, deren Fläche der Menge des vorhandenen Halogenions proportional ist. Der innere Ring ist gelb (Jodid), während die beiden anderen farblos sind. Die einzelnen Halogenidzonen zeigen beim Behandeln mit Licht, Ammoniak und Wasserdampf verschiedene Färbungen. Die Erfassungsgrenze für die Halogenionen liegt bei $5 \cdot 10^{-11}$ g. Die Bestimmung ist halbquantitativ und hat eine Genauigkeit von 15%. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist das Vorliegen von löslichen Halogenverbindungen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 881—883 (1957). U.S.Nav. Def. Lab., San Francisco, Calif. — [2] Farlow, N. H.: Analyt. Chemistry **29**, 883 (1957); vgl. das folgende Referat. Klaus Brodersen

Das vorstehende Verfahren kann nach einer weiteren Mitteilung von N. H. Farlow[1] auch zur *quantitativen Bestimmung von Chloridionen* in wasserlöslichen Teilchen von nur 10^{-6} bis 10^{-12} g Gewicht dienen. — *Ausführung.* Einen Eastman-

Kodak-Film Typ K-509, der doppelseitig mit einer 20 μ dicken Gelatineschicht überzogen ist, deckt man auf der einen Seite ab und taucht ihn 15 sec in eine 2%ige Polyvinylalkohollösung, die 0,25%ig an Natriumdichromat ist, dann 15 sec in eine 5%ige Silbernitratlösung und anschließend zur Entfernung von löslichen Salzen 30 sec in Wasser. Die eine Gelatineschicht enthält nach dieser Behandlung Silberdichromat. Zur Bestimmung bringt man den zu untersuchenden Kristall auf den Film und hängt den Film 30 min in eine Wasserdampfatmosphäre von 70° C. Die Größe der entstehenden Silberchloridflecken ist der Menge der Chlorionen proportional. Man eicht den Film mit bekannten Chloridmengen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 883—885 (1957). KLAUS BRODERSEN

Eine photometrische Methode der Chloridbestimmung, die auf der Reaktion einer Quecksilberchloranilatlösung mit Chlorionen unter Freisetzung des purpurroten sauren Chloranilations beruht, geben J. E. BARNEY II und R. J. BERTOLACINI[1] im Anschluß an die von ihnen entwickelte Methode der Sulfatbestimmung an[2]. Zur Herabdrückung der Löslichkeit des Quecksilberchloranilates und Zurückdrängung der Dissoziation des gebildeten Quecksilberchlorids wird Äthylenglykolmonomethyläther (Methylcellosolve), und zur Erhöhung der Lichtabsorption Salpetersäure zugesetzt. Störende Kationen werden mit einem Kationenaustauscher entfernt. Sulfat, Acetat, Oxalat und Citrat stören nicht. Bromid, Jodid, Jodat und Rhodanid stören. Die Störungen durch Fluorid und Phosphat können durch eine Korrektur wahrscheinlich umgangen werden, wenn ihre Konzentrationen der Größenordnung nach bekannt sind. 0,2 mg Cl/kg sollen sich noch mit einer Genauigkeit von 1% erfassen lassen. — *Ausführung.* Man stellt sich zunächst das Quecksilberchloranilat her, indem man eine 5%ige Quecksilber(II)-nitratlösung in 2%iger Salpetersäure zu einer 0,1%igen Chloranilsäurelösung bei 50° C unter Rühren hinzufügt, bis keine Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag wird dreimal mit Äthanol und einmal mit Äther gewaschen und anschließend bei 60° C im Vakuumofen getrocknet. — Zur Kationenentfernung läßt man die Probelösung zunächst über eine 15 cm lange Austauschersäule von 1,5 cm ∅ mit Dowex-50X8 (20—50 mesh) in der H-Form laufen. Den p_H-Wert der Lösung bringt man mit Salpetersäure oder Ammoniak auf 7, bringt einen aliquoten Teil der Probenlösung, der nicht mehr als 1 mg Chlor in höchstens 45 ml Wasser enthält, in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 5 ml 1 n Salpetersäure und 50 ml Methylcellosolve zu, verdünnt zur Marke, versetzt mit 0,2 g Quecksilberchloranilat, schüttelt 15 min lang, filtriert und photometriert bei 530 mμ gegen eine chlorfreie, gleichbehandelte Probe. Die Herstellung der Eichkurve wird nach der gleichen Vorschrift mit Ammoniumchloridlösung vorgenommen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1187—1188 (1957). Stand. Oil Co. Whiting, Ind. (USA). — [2] R. J. BERTOLACINI und J. E. BARNEY II: Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); vgl. diese Z. **158**, 292 (1957). KLAUS BRODERSEN

Jodid. I. V. TANANAJEV und JA. L. KOGAN[1] untersuchen turbidimetrisch verschiedene Systeme, deren Lichtabsorption in wäßrigen Lösungen durch ausfallendes Silberjodid verursacht wird. Werden $AgNO_3$ und KJ vermischt, so tritt die maximale Extinktion beim Molverhältnis 1 : 1 auf, wodurch nachgewiesen ist, daß die Zusammensetzung des Niederschlages gleich AgJ ist. Wird jedoch eine Suspension von AgJ mit einem Überschuß an KJ versetzt, so liegt die maximale Extinktion bei einem gewissen Überschuß an KJ. ($2 \cdot 10^{-1}$ m KJ bei 10^{-3} Mol/Liter AgJ). Dasselbe Extinktionsmaximum zeigt sich auch, wenn AgJ mit $2 \cdot 10^{-1}$ Mol $AgNO_3$-Überschuß versetzt wird. Alle diese Maxima sind scharf ausgeprägt. Demgegenüber ergeben sich flache Maxima (allerdings von bedeutender Höhe), wenn AgJ mit

Ammoniak allein oder mit einem Zusatz an $AgNO_3$ versetzt wird. Die Zusätze (KJ, NH_3) wirken auf das AgJ lösend, dennoch steigt die Extinktion, da sie vom Dispersionsgrad abhängt. Das Maximum der Extinktion liegt bei einem gewissen „mittleren" Dispersionsgrad, den man entsprechend steigern und damit auch die Empfindlichkeit der turbidimetrischen Bestimmung erhöhen kann. Steigende Mengen von KJ werden z. B. mit einer konstanten Menge Ammoniak (4 Mol/Liter im Endvolum von 50 ml) versetzt und unter mechanischem Rühren wird $AgNO_3$-Lösung (mit einem Endüberschuß von $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) zugetröpfelt. Aus den Extinktionsdaten wird eine *Eichkurve für die Jodidbestimmung* aufgezeichnet, deren praktische Verwendbarkeit durch Beleganalysen nachgewiesen wird.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 443—450 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Ing.-phys. Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Mangan. Nach Versuchen von A. S. Slavatinskij[1] ist das von J. J. Lingane und R. Karplus[2] angegebene potentiometrische Bestimmungsverfahren auch im *Mikromaßstab* zur *Manganbestimmung in Bunt- und Schwarzmetallen, in Legierungen, Erzen, Gesteinen und anderen Materialien* sehr gut geeignet. Das Verfahren beruht darauf, daß zweiwertiges Mangan in Pyrophosphatmedium durch Permanganat quantitativ zur dreiwertigen Stufe oxydiert wird, die als Pyrophosphatkomplex $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ in Lösung bleibt. — *Ausführung.* Die Apparatur ist ähnlich der von Lingane und Karplus, nur dient zur Potentialmessung ein Röhrenvoltmeter mit Galvanometer (Schaltschema im Original), die Einwaagen erfolgen auf einer Torsionswaage auf $\pm$ 0,01 mg genau. Elektroden sind die rotierende Platinelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode. Von Fremdmetallen stören im wesentlichen nur große Vanadiummengen. Um die Begleitelemente in ihre höchsten Oxydationsstufen überzuführen, Mangan aber zweiwertig zu lösen, benutzt man als Lösungsmittel ein Gemisch von Salpeter- und Salzsäure. Ist anders gelöst worden, so dampft man ein und nimmt den Rückstand mit je 8 Tr. konz. Salpeter- und Salzsäure auf. Bei Mangangehalten unter 2% titriert man mit 0,001 n $KMnO_4$-Lösung, bei über 2% Mn-Gehalt mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung. Die Titerstellungen erfolgen mit vanadiumfreien Stahl-, Erz- oder Mineralproben von genau bekanntem Mangangehalt. — *Bestimmung in Proben mit weniger als 2% Mangan.* Man löst 15—20 mg Probe in 8 Tr. konz. Salpeter- und 8 Tr. konz. Salzsäure oder in anderem passendem Lösungsmittel, gibt die obige Menge Salpeter-Salzsäure zu, dampft ein, nimmt mit 1—2 Tr. konz. Salpetersäure und 15 ml Wasser auf, verkocht die Stickoxyde und versetzt nach dem Abkühlen mit 50 ml 10%iger Natriumpyrophosphatlösung. Zur Titration bringt man durch tropfenweisen Zusatz von konz. Ammoniak auf p_H 5—7 (Lackmuspapier schwachrosa). Die Titration mit 0,001 n $KMnO_4$-Lösung erfolgt gegen Ende sehr langsam (1 Tr./min). Bei sehr kleinen Mangangehalten erhöht man die Einwaagen bis auf 2 g und verwendet entsprechend größere Mengen Pyrophosphatlösung. — *In Proben mit mehr als 2% Mangangehalt* geht man auch von 15—20 mg Einwaage aus, füllt aber nach dem Lösen auf 250 ml auf und verwendet 25 ml für die Weiterverarbeitung.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 485—488 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Baikov-Inst., Akad. Wiss. Moskau. — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948). A. v. Wilpert

C. O. Huber und I. Shain[1] empfehlen zur genauen *Endpunktsbestimmung bei Mangantitrationen nach* Volhard *sowie nach* J. J. Lingane und R. Karplus[2] das potentiometrische Verfahren mit konstanter Stromstärke[3]. Es beruht darauf, daß man Platinelektroden in die Lösung taucht und durch einen schwachen konstanten Strom polarisiert. Das Titrationsende ist dann durch ein

sehr scharfes Anwachsen oder Abfallen der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden gekennzeichnet. — *Ausführung.* Erzproben werden entweder mit Salzsäure oder mit schwefelsauren Lösungen von Wasserstoffperoxyd oder Oxalsäure aufgeschlossen. Zur Entfernung der überschüssigen Oxalsäure und anderer reduzierender Substanzen wird bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln eingedampft. Legierungen werden in Salpetersäure (1 : 1) gelöst, die erhaltenen Lösungen werden zur Entfernung der Stickstoffoxyde einige Minuten mit 1 g Harnstoff gekocht. Für die Bestimmung nach VOLHARD verdünnt man die Probelösung (150—300 mg Mn) mit Wasser, gibt 5 g Natriumacetat und 10 g Zinksulfat zu, neutralisiert in üblicher Weise mit ZnO-Aufschlämmung und füllt im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (100 ml) der klaren überstehenden Flüssigkeit wird in einem 300 ml-Becher zum Sieden erhitzt und mit etwa 95% der zur Umsetzung erforderlichen Menge eingestellter Permanganatlösung versetzt (in einem Vorversuch wird diese Permanganatmenge ermittelt). Man wartet 1—2 min, titriert bis fast zum Endpunkt, fügt 1 ml Essigsäure hinzu (bei Gegenwart größerer Eisenmengen in der Probe, z. B. bei Ferrolegierungen, kann die Essigsäurezugabe unterbleiben), erhitzt erneut zum Sieden, kocht 1 min, taucht die Platinelektroden (in Glasröhrchen eingeschmolzene Platindrähte, ∅ 0,81 mm, die 1 cm aus dem Glas herausragen) in die Testlösung und stellt den sehr schwachen polarisierenden Strom (9, 1,5 oder 0,9 μA) ein. Der Titrationsendpunkt ist erreicht, wenn zwischen den beiden Elektroden ein plötzlicher Spannungsabfall von etwa 250 mV gemessen wird, der mindestens 1 min erhalten bleibt. — Für die Bestimmung nach LINGANE und KARPLUS wird ein aliquoter Teil der sauren Probelösung mit einem Mangangehalt von 120—160 mg in einem 600 ml-Becher mit 200—300 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung versetzt (der p_H-Wert der Testlösung soll danach bei 5—7 liegen) und mit 0,02 m $KMnO_4$-Lösung potentiometrisch unter Anwendung von Gleichstrom titriert. Ein Spannungsabfall von etwa 100 mV/0,10 ml Maßlösung zeigt den Titrationsendpunkt an. — Bei *Mangan-Aluminiumbronzen* ist die Einwaage so zu bemessen, daß aliquote Teile der Probelösung 12—16 mg Mangan enthalten (es wird dann mit 0,002 m Permanganatlösung titriert). Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der relative Fehler beider Methoden weniger als 0,1%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1178—1180 (1957). Univ. Madison, Wis. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948). — [3] REILLEY, C. N., W. D. COOKE und N. H. FURMAN: Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). K. MACHNER

Über die colorimetrische Manganbestimmung mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Tetrabase) stellt W. V. SINGLE[1] einige Studien an. Es wird festgestellt, daß Kaliumpermanganat und Mangandioxydhydrat gleich starke Blaufärbungen bei Abwesenheit anderer Oxydationsmittel mit dem Reagens erzeugen. Wenn aber noch Kaliumperjodat zugegen ist, wird die Färbung bei gleicher Manganmenge 30—40mal stärker. Mangan wirkt hierbei als Katalysator. Das Derivat der Tetrabase, das in wäßrigem Medium die blaue Färbung bildet, ist mit Chloroform extrahierbar. Die Lösung wird farblos und enthält kein Mangan. Nach Entfernen des Chloroforms und Zufügen von Wasser erscheint die blaue Färbung wieder. Läßt man die Reaktion bei Temperaturen über 90°C ablaufen, entsteht so gut wie keine Färbung. Ein Manganüberschuß erzeugt dann wieder die blaue Färbung. Es muß angenommen werden, daß sich bei dieser Reaktion eine Substanz bildet, die Manganionen maskiert und sie so dem Nachweis entzieht. Diese Tatsache erklärt auch die erhaltenen Unterschiede bei Routinearbeiten. Ferner kommt es sehr darauf an, in welcher Reihenfolge die Reagentien zugesetzt werden. Wenn Perjodat zuletzt zu-

gegeben wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedrig, wird dagegen die Tetrabase zuletzt zugesetzt, so ist die Reaktion schnell beendet, und es werden stärkere Färbungen erhalten. Zusammenfassend sei festgestellt, daß die Anwesenheit von höherwertigen Manganionen bei der Oxydation von Mangan(II) in saurer Lösung notwendig ist, um stets reproduzierbare Werte zu erhalten. Die Folge der Reagentienzugabe sowie unkontrollierbare Vorgänge beeinflussen die Resultate stark. Es sind deshalb noch neue Versuche bei der Oxydation von extrem niedrigen Mangankonzentrationen zu machen. Hierbei soll auf eine Beobachtung hingewiesen werden. Dest. Wasser, das mit einer Ionenaustauschersäule hergestellt worden ist, zeigt zunächst keinen Einfluß, später ergeben sich große Störungen. Es wird angenommen, daß Spuren des Harzes (3 μg/ml) in diesem Wasser sich lösen und dadurch die Störung verursacht wird.

[1] Nature (London) **180**, 250—251 (1957). Imp. Coll. Sci. Technol., South Kensington, London (England). H. Pohl

Rhenium. H. Spitzy, R. J. Magee und C. L. Wilson[1] haben für die *Bestimmung von 0,1—10 mg Rhenium* ein volumetrisches Verfahren ausgearbeitet. Man reduziert das Rhenium(VII) mit Wismutamalgam in 18n Schwefelsäure zum Rhenium(V), versetzt mit einem Überschuß eingestellter Eisen(III)-sulfatlösung und titriert mit Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indicator zurück. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,02 mg. Mit einer „Agla"-Mikrobürette haben die Verff. noch Mikrogrammengen Rhenium bestimmen können. — *Ausführung.* In einem Scheidetrichter schüttelt man 20 ml der 18n schwefelsauren Analysenlösung mit 2 ml Wismutamalgam (nach der Methode von Brauer[2] hergestellt) 7 min lang, entfernt das Amalgam, versetzt mit einem Überschuß Eisen(III)-sulfatlösung und 0,05 ml Ferroin-Indicatorlösung, und titriert mit 0,01n Cer(IV)-sulfatlösung aus einer Mikrobürette mit 0,01 ml-Einteilung zurück. 1 ml 0,01n Cer(IV)-sulfatlösung $\simeq$ 931,5 μg Re.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 354—360. Queens Univ. Belfast (Nord-Irland). — [2] Brauer, G.: Handbuch d. präp. anorg. Chemie, S. 1395 (Stuttgart 1954).
Klaus Brodersen

T. R. Andrew und C. H. R. Gentry[1] beschreiben eine *spektralphotometrische Methode der Rheniumbestimmung. — Arbeitsweise.* Zu der 0,5—7 mg Re enthaltenden Probelösung (bei *W-Re-* und *Mo-Re-Legierungen* schließt man 0,2 g der Probe durch Schmelzen mit 1 g NaOH im Silbertiegel auf und extrahiert mit Wasser) fügt man 10 ml 20%iger Citronensäurelösung und verdünnt auf 100 ml. 5 ml dieser Lösung werden in einem Scheidetrichter mit 5%iger Natronlauge auf p_H 8—9 gebracht und nach Zusatz von 2 ml 0,1%iger, wäßriger *Tetraphenylarsoniumchloridlösung,* Verdünnen auf 10 ml, und Zufügen von 10 ml Chloroform 3 min lang geschüttelt. Den Chloroformextrakt trocknet man mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat und photometriert bei 255 mμ in 1 cm-Quarzzellen. Als Vergleichslösung wählt man reines Chloroform. Bis zu 20 mg Molybdän oder Wolfram stören die Rheniumbestimmung nicht. Zinn, Permanganat, Perchlorat, Bromid und Fluorid stören.

[1] Analyst **82**, 372—373 (1957). Mullard Radio Valve Co., Ltd., Mitcham Junction, Surrey (England). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Neptunium-239 in mit Neutronen bestrahlten Uranproben beschreibt W. S. Lyon[1]. Der Verf. hat dazu aus Uran-238 das 23,5 Minuten-Isotop Uran-239, durch dessen Zerfall Neptunium-239 entsteht, durch eine (n,γ)-Kernreaktion hergestellt. Ein 4-π-Zähler wird beschrieben, der es gestattet, 100% der

Zerfallsrate des Neptunium-239 als Zählrate zu erfassen. Da die β-Maximalenergie der Kernstrahlen des Uran-239 mit 1,2 MeV größer ist als die des Neptunium-239 (95% kleiner als 0,7 MeV), die Halbwertszeiten der beiden Isotope genau bekannt und die β-Umwandlungen des Uran-239 mit den γ-Umwandlungen in Koinzidenz sind, aber die β-Umwandlungen des Neptunium-239 0,193 μsec früher als die dazugehörigen γ-Umwandlungen liegen, läßt sich der Wirkungsgrad des 4-π-Zählers durch Messung der Aktivität des Uran-239 und anschließender Messung nach 6 Std, wenn alles Uran-239 zerfallen ist und nur die Strahlung des Neptunium-239 vorhanden ist, ermitteln. Dieser relativ seltene Fall eines 100%igen Wirkungsgrades eines Zählers ist durch den hohen Gehalt an Konversionselektronen in der β-Strahlung des Neptunium-239 bedingt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1048—1050 (1957). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Eisen. *Bei der volumetrischen Eisenbestimmung* läßt sich bekanntlich der Überschuß des zur Reduktion von Eisen(III) verwendeten zweiwertigen Zinns mit Quecksilber(II) nur dann gut entfernen, wenn der Zinn(II)-überschuß nicht zu groß ist. Andernfalls kann neben der Bildung von Quecksilber(I)-chlorid auch metallisches Quecksilber auftreten. A. C. TITUS und C. W. SILL[1] hatten vorgeschlagen, den Sn^{II}-Überschuß vor der Eisenbestimmung durch Titration unter Verwendung von Silicomolybdänsäure als Indicator zu entfernen. Nach einer neuen Mitteilung von D. N. HUME und I. M. KOLTHOFF[2] ist es noch vorteilhafter, *Kakothelin* als Indicator anzuwenden. Man erspart damit 25—30 min an der Analysendauer. — *Ausführung.* Die 2—5 mval Eisen enthaltende Probe (20—25 ml) wird mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und fast zum Sieden erhitzt. Man fügt wie üblich tropfenweise 1 n Zinn(II)-chloridlösung zu, bis die Gelbfärbung in Blaßgrün umschlägt. Man gibt noch 1 bis 2 Tr. im Überschuß zu, versetzt die noch heiße Lösung mit 3 Tropfen einer Suspension von 0,5 g Kakothelin in 50 ml Wasser und titriert schnell mit 0,02—0,03 n Cer(IV)-sulfatlösung bis die Violettfärbung über eine Braunfärbung scharf nach reinem Gelb umschlägt. Vor dem Erreichen des Endpunktes gibt man tunlichst nochmals 1—2 Tr. Indicatorlösung zu. Nun versetzt man mit 200 ml Wasser, 6 ml 18 n Schwefelsäure und Phenanthrolin-Eisenindicatorlösung und titriert wie üblich mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung das Eisen.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 416 (1941); **14**, 121 (1942). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 415—418 (1957). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Die cerimetrische Eisenbestimmung mit Ferroin als Indicator zeichnet sich nach den Angaben von W. R. HEUMANN und B. BELOVIC[1] dadurch aus, daß der Farbumschlag des Indicators sehr schnell und innerhalb von 2 Tropfen Maßlösung erfolgt. Nach Meinung der Verff. sollte man deshalb einen weiteren Redoxindicator mit kleinerem Redoxpotential als Ferroin zusetzen, um so das langsame Erreichen des Äquivalenzpunktes der Titration besser erkennen zu können. Die Verff. schlagen den Zusatz von *Diphenylaminsulfonsäure* oder *3,4,7,8-Tetramethyl-1-10-phenanthrolineisen(II)-sulfat*, oder *N-Methyldiphenylaminsulfonsäure* vor. Mit dem erstgenannten Indicator erhält man bei 99,1%iger Oxydation des zu bestimmenden Eisens eine „Vorwarnung" durch die Farbänderung von Farblos nach Dunkelviolett, der zweitgenannte Indicator gibt die Vorwarnung schon bei 98,1%iger Oxydation des Eisens, und der letzte schon bei 96,6%iger Oxydation.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1226—1227 (1957). Univ. Montreal (Canada).

KLAUS BRODERSEN

Die Beeinflussung colorimetrischer Eisenbestimmungsmethoden durch große Überschüsse an Zink- und Cadmiumionen hat J. Valcha[1] im Anschluß an seine Arbeiten über die Bestimmung von Kupferspuren in Zink- und Cadmiumsalzen[2] untersucht. Es zeigt sich, daß alle drei geprüften Eisenbestimmungsmethoden durch die Zn^{2+}- und Cd^{2+}-Ionen in beträchtlichem Maße beeinflußt werden. Das *Dimethylglyoximverfahren* gibt sehr unzuverlässige Resultate, die Empfindlichkeit des *Ferronverfahrens*[3] wird durch Zink und Cadmium so stark herabgesetzt, daß es sich zur Erfassung von μg-Mengen Eisen nicht mehr eignet, lediglich das Bestimmungsverfahren mit *Tiron* (Brenzcatechindisulfonat)[4] liefert brauchbare Werte, wenn man die Arbeitsweise „mit konstantem Zusatz" anwendet. Es können dann noch Eisenspuren in der Größenordnung 10 ^{8}g/ml erfaßt werden. Bei der Ausführung ist zu berücksichtigen, daß Zn^{2+}- und Cd^{2+}-Ionen in größeren Konzentrationen auch eine Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximum des Fe-Tironkomplexes verursachen und außerdem die Farbintensität der Eisenlösung herabsetzen.— *Arbeitsweise.* Man versetzt 200 ml der zu prüfenden Lösung mit 0,5 ml 1%iger Wasserstoffperoxydlösung, stellt mit Acetatpuffer einen p_H-Wert im Bereich von 3,0—5,5 ein, kocht und füllt nach dem Abkühlen wieder auf 200 ml auf. Von dieser Lösung entnimmt man je 50 ml in 2 Kolben, versetzt mit je 1 ml 0,0075 m Tironlösung, die Lösung im zweiten Kolben überdies mit 1 ml Standardeisenlösung (10 μg Fe^{3+}/ml). Nach 3 Std mißt man die Extinktionen beider Lösungen in 10 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung ohne Tiron- und Eisenzusatz. Unter den Filtern S 57, S 61 und S 66 wird dasjenige ausgewählt, das für die Lösung mit Eisenzusatz die größte Extinktion (A_2) gibt. Hat die Extinktion der Lösung ohne Eisenzusatz mit dem gleichen Filter den Wert A_1, so ergibt sich die Fe^{3+}-Menge in μg/ml = $A_1/5(1{,}02\ A_2 - A_1)$. Die Farbe der Lösungen soll blaugrün oder violett sein. Tritt Gelbfärbung auf, so kann dies (außer von falschem p_H-Wert) von oxydierenden Stoffen oder größeren Cl^--Mengen herrühren, die vor der Eisenbestimmung zu entfernen sind.

[1] Chem. Zvesti **11**, 548—557 (1957) [Tschechisch] (Mit dtsch. Zus. fass.). Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR) — [2] Valcha, J.: Chem Zvesti **10**, 368 (1956); vgl. diese Z. **155**, 238 (1957). — [3] Yoe, J. H., u. H. W. Sevank: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 356 (1937); vgl. diese Z. **116**, 57 (1939). — [4] Yoe, J. H., u. A. L. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 111 (1944); vgl. diese Z. **129**, 181 (1949). A. Kurtenacker

Kobalt. Je. V. Sokolova, A. S. Pesis und N. I. Panova[1] berichten über die Anwendbarkeit von *Diantipyrylmethan* und seinen Derivaten zur photometrischen Bestimmung des Kobalts. Dieses bildet in Form seines Rhodanidkomplexes mit den genannten Reagentien tief blaue Verbindungen[2], die sich mit organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Benzol usw.) ausschütteln lassen. Die Untersuchungen erstrecken sich außer auf das Diantipyrylmethan selbst auf seine Derivate Diantipyryl-R-methan mit R-Methyl, Propyl, Phenyl, p- und o-Oxyphenyl, o-Nitrophenyl, Dimethyl-p-aminophenyl, sowie erstmalig R-p-Tolyl. — *Zur Bestimmung von Co in Kobaltchlorid* versetzt man 1—2 ml der schwach salzsauren $CoCl_2$-Lösung (etwa 0,05 mg Co/ml) im Scheidetrichter mit 0,5 ml gesätt. NH_4SCN-Lösung, 1 ml 0,1 n Schwefelsäure sowie 1 ml 1%iger Reagenslösung [Diantipyryl-(R)-Methan], extrahiert mit 2 ml Chloroform und photometriert. Die relativen Fehler betragen bei den 9 untersuchten Reagentien —7,8 bis +5%. — *Bei der Analyse von Al-Fe-Mn-Bronze* (mit 86% Cu) löst man 0,1 g Bronze in 2 ml verd. Salpetersäure (1 : 1) und verdünnt auf 100 ml. 2 ml davon werden mit einigen (1—2) Tropfen Ammoniak neutralisiert, Fe und Cu werden mit 1 ml/1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gebunden, dann gibt man die obigen Mengen NH_4SCN, H_2SO_4 und $CHCl_3$ zu und photometriert unter Hinzuziehung von Vergleichslösungen. — *Gußeisen.* Man löst 0,1 g in Salz-

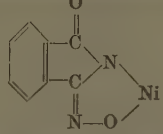
Salpetersäure und dampft 2mal mit Salzsäure ein. Nach dem Abkühlen wird 1 g NH_4Cl zugegeben, mit Ammoniak neutralisiert, das ausfallende $Fe(OH)_3$ in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung zur Marke (100) aufgefüllt (nach Filtration); 4 ml der Lösung werden (zur Fe^{3+}-Reduktion) mit 4 ml Ascorbinsäurelösung versetzt, mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert, dann setzt man 1 ml 0,1 n H_2SO_4, 4 ml gesättigter NH_4SCN-Lösung, 1 ml 70%ige Ammoniumacetatlösung und 1 Tropfen 50%ige Weinsäurelösung (um Störung durch Vanadium(V) zu vermeiden) zu und colorimetriert nach Schütteln mit $CHCl_3$. Man kann das Fe auch durch $1^1/_2$—2 ml 10%ige $Na_4P_2O_7$-Lösung in Lösung halten, die Komplexverbindung mit Benzol extrahieren und die Benzollösung colorimetrieren. Bei den Bronzeanalysen werden mit den verschiedenen Derivaten des Diantipyrylmethans (statt 100 mg) 93—110 mg Co, bei der Gußeisenanalyse 95 –105 mg Co gefunden. Die Empfindlichkeit liegt beim Diantipyrylmethan und den Derivaten R = Methyl und o- und p-Oxyphenylmethan am höchsten (7,5 μg Co/ml), bei den übrigen beträgt sie 10—20 μg Co/ml. Die photometrische Bestimmung wird durch Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, V^{5+}, Ti^{3+}, Ni^{2+}, Mo^{VI} und W^{VI} gestört. Der Ni-Komplex wird durch Benzol nicht extrahiert, Fe, Ni und V^{5+} werden durch Ascorbinsäure, NH_4-Acetat und Weinsäure (vgl. oben) der störenden Wirkung entzogen. Für die synthetische Darstellung der 9 Diantipyrylmethane werden kurze Andeutungen gegeben.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 489—494 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Med. Inst. Molotov. — [2] Živopiscev, V. P.: Dokl. Akad. Nauk SSSR. **74**, 1193 (1950); vgl. diese Z. **134**, 118 (1951/52). A. v. Wilpert

Nach Angaben von S. Wakamatsu[1] kann man Kobalt quantitativ fällen, wenn man bei 10° C in 0,5—1 n salzsaurer Lösung mit *Acridin* und *Ammoniumrhodanid* behandelt. Die Fällung läßt sich in Aceton lösen und direkt mit ÄDTA-Lösung titrieren. Nur Kupfer(II) stört diese Kobaltbestimmung. Die Methode soll der Fällung mit α-Nitroso-β-naphthol überlegen sein und sich für die Kobaltbestimmung in Stahl eignen.

[1] Jap. Analyst **6**, 426—430 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toto Steel Manuf. Co. Ltd. (Japan). Klaus Brodersen

Die Reaktion des Phthalimidoxims mit Nickel(II)-salzen als Aminkomplexe in neutraler Lösung (p_H 7,3), die zur Bildung einer gelben kristallinen Verbindung, $C_8H_4O_2N_2Ni$,



führt, wird von A. Okáč und J. Horák[1] zum empfindlichen Nachweis für Ni verwendet. Die Mehrzahl der Kationen stört die Reaktion nicht. Auch starke Oxydationsmittel und organische Lösungsmittel können zugegen sein. Kationen, die in schwach ammoniakalischer Lösung Hydroxyde bilden, müssen vorher durch NH_3 ausgefällt werden. Cu^{2+}-Ionen werden durch ein Körnchen NH_4SCN und Na_2SO_3 entfernt. Bei Gegenwart von Co^{2+} muß die NH_3- Zugabe sehr vorsichtig vorgenommen werden. Fe^{3+} kann auch durch NaF maskiert werden. Die Reaktion kann im Reagensglas oder auf Papier durchgeführt werden. — *Arbeitsweise. In der Proberöhre.* Man versetzt 5 ml der neutralen Probelösung mit 1 ml 0,5%iger alkoholischer Phthalimidoximlösung und 1 Tropfen 10%igem Ammoniak. Es bildet sich ein gelber Niederschlag bzw. bei geringen Ni-Mengen eine gelbe Färbung. Emp-

findlichkeit pD 6. Zum *Nachweis auf Papier* befeuchtet man Filtrierpapier mit einem Tropfen der Probe oder des für diesen Zweck hergestellten Ammoniakats und mit einem Tropfen der Reagenslösung und läßt NH_3-Dampf einwirken. In Anwesenheit von Ni bildet sich ein gelber Fleck von pD 5. Der hergestellte Niederschlag entspricht der berechneten Formel.

[1] Chem. Listy **50**, 1496—1498 (1956) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 322—324 (1957). Naturwiss. Fak. Brno (ČSR).

Hildegard Pluskal

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur. K. Rauscher, *Untersuchung von Lebensmitteln. Einführung und Anleitung. — Band I. Fleisch, Fisch, Milch, Eier, Fett.* 250 Seiten mit 54 Bildern. — *Band II. Pflanzliche Erzeugnisse.* 481 Seiten mit 29 Bildern. Fachbuchverlag, Leipzig 1954 und 1956. Preise I. Band 9,80 DM, II. Bd. 26,80 DM.

Der 1. Band enthält Untersuchungsmethoden für Fleisch, Fische und daraus erzeugte Waren, für Milch, Milchzubereitungen, Quark und Käse, für Eier, Eikonserven und Eiaustauschstoffe sowie für Speisefette und Speiseöle. Im 2. Band werden behandelt: Getreidekörner, Leguminosen, Mehl und andere Mühlenprodukte, Brot und andere Backwaren, Teigwaren, Hefe, Backpulver, Obst und daraus erzeugte Waren, Kartoffeln, Gemüse, Pilze, Honig, Zucker, Zuckerwaren, Süßstoffe, Kakao, Schokolade, Kaffee, Tee, Wein, Spirituosen, Bier, Essig, Gewürze, Tabak und Wasser. Im Anfang des 1. Bandes befindet sich eine etwa 40 Seiten umfassende Einführung in die gebräuchlichen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden. Bei den einzelnen Lebensmitteln werden nach kurzen Begriffserläuterungen, Angaben der Zusammensetzung, der Herkunft oder Gewinnung die Arbeitsvorschriften für die verschiedenen Untersuchungen so ausführlich gebracht, daß auch der weniger Geübte mit Erfolg danach arbeiten kann. Soweit zu den Untersuchungen amtliche Vorschriften oder Einheitsmethoden vorliegen, werden diese empfohlen, sonst handelt es sich um andere bewährte Verfahren. Auf den Nachweis von Verfälschungen ist Rücksicht genommen. Die einschlägigen Gesetze und Verordnungen sind angeführt.

A. Fincke, *Zucker und Zuckerwaren* (Band 5 der Schriftenreihe „Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung", herausgegeben von J. Schormüller und H. Melchior). VIII, 132 Seiten. Verlag A. W. Hayn's Erben, Berlin 1957.

Die von J. Schormüller und H. Melchior herausgegebene Schriftenreihe hat vor allem den Zweck, den Studierenden an Hoch- und Fachschulen das Einarbeiten in die sie interessierenden Teilgebiete der Lebensmitteluntersuchung zu ermöglichen, ohne auf die großen Handbücher angewiesen zu sein. Das vorliegende Büchlein bringt in der Einleitung eine kurze Beschreibung der Eigenschaften der Saccharose, der Herstellung von Rüben- und Rohrzucker, Angaben über die verschiedenen Zuckersorten, über wirtschaftliche Fragen und über das Bewertungssystem der Verbrauchszucker. Es folgt ein Hauptabschnitt mit den allgemeinen Untersuchungsverfahren für Zuckerwaren. Aus der Fülle der vorgeschlagenen Methoden sind solche ausgewählt, die ohne besondere apparative Hilfsmittel ausgeführt werden können und die außerdem im Laboratorium des Fachverbandes der Süßwarenindustrie Detmold erprobt worden sind. Der Rest des Buches, etwa der Hälfte des Gesamtumfanges entsprechend, umfaßt die Besprechung der einzelnen Zuckerwaren. Es

werden die Begriffe erläutert und dann mehr oder weniger ausführliche Angaben über die Herstellung, Zusammensetzung, Untersuchung und Beurteilung der Zuckerwaren gemacht. Zahlreiche Literaturhinweise erleichtern das Auffinden der Originalarbeiten. Die lebensmittelrechtlichen Angaben entsprechen etwa dem Stand von Mitte des Jahres 1956. Auf verhältnismäßig engem Raum findet man also eine Sammlung zuverlässiger Arbeitsvorschriften und viele sonstige Angaben, die für jeden wichtig sind, der mit der Untersuchung und Bewertung der einschlägigen Waren zu tun hat.

R. Lüde, *Die Raffination von Fetten und fetten Ölen* (Band 48 der Technischen Fortschrittsberichte, Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. A. Rieche). XII, 295 Seiten mit 86 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1957. Preis kart. 20,40 DM, geb. 22,60 DM.

Im Anschluß an seine frühere Veröffentlichung über die *Gewinnung von Fetten und fetten Ölen*[1] gibt der Verf. in dem vorliegenden Band eine zusammenfassende Darstellung der Entwicklung auf dem Gebiete der Raffination pflanzlicher und tierischer Fette und fetter Öle innerhalb der letzten 20 Jahre. Nach einer Einleitung über Zweck und Ziel der Raffination werden die speziellen Arbeitsverfahren behandelt, nämlich die Entschleimung, Entsäuerung, Raffination durch Lösungsmittelfraktionierung, Destillationsentsäuerung, Entfärbung, Entfernung der Geschmacks- und Geruchsstoffe, Lagerung von Raffinaten, Vitaminisierung, Färben, Molekulardestillation, Umesterung, Polymerisation, Abwässer und Klärgruben, Raffination von Palmöl. Besondere Prüfmethoden zur Qualitätsbeurteilung von Speiseölen und Speisefetten sind in einem anschließenden, für den analytischen Chemiker interessanten Kapitel beschrieben. Zahlreiche Hinweise im Text und in Fußnoten ermöglichen rasche Orientierung in der Originalliteratur. Die Buchliteratur ist im Anhang zusammengefaßt.

[1] Vgl. diese Z. **145**, 142 (1955). A. Kurtenacker

Spuren von Zink in Lebensmitteln bestimmen A. C. Francis und A. J. Pilgrim[1] unter Anwendung von Dithizon nach folgender *Arbeitsvorschrift.* 5 g des Untersuchungsmaterials werden mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure in einer Porzellanschale zuerst über kleiner Flamme, dann im Muffelofen bei 550° C verascht. Der Rückstand wird mit 2,5 ml 5 n Salzsäure aufgenommen, mit 8 ml 5 n Ammoniumacetatlösung versetzt und in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Der p_H-Wert der Lösung soll 5,0 betragen (Prüflösung P). Eine Blindlösung (B) wird auf die gleiche Weise mit den obigen Reagentien ohne Untersuchungsmaterial hergestellt. Zuerst wird eine ungefähre Bestimmung durchgeführt, indem man je 1 ml der Lösungen P und B in zwei birnenförmigen Scheidetrichtern mit je 1,25 ml 5 n Salzsäure, 4 ml 5 n Ammoniumacetatlösung und 5 ml dest. Wasser, sowie nach dem Mischen mit 1 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach erneutem Mischen gibt man aus einer Mikrobürette 0,5 ml einer frischbereiteten Dithizonlösung (0,025 g Dithizon in 100 ml Chloroform) und 10 ml Chloroform in jeden der beiden Scheidetrichter, schüttelt die Trichter möglichst in einem mechanischen Schüttler nach A. C. Francis[2] genau 3 min, fügt nun der Blindprobe aus einer Mikrobürette in 0,1 ml-Anteilen eine Standardzinkchloridlösung zu (1 ml = 10 μg Zink) und schüttelt nach jedem Zusatz 1 min. Wenn die Farben der Dithizonschichten in beiden Scheidetrichtern gleich sind, liest man den Verbrauch an Standardzinklösung ab. Bei der exakten Bestimmung wird ein 20—100 μg Zink enthaltendes Volumen (V) der Prüflösung in den 1. Scheidetrichter und eine gleiche Menge der Blindlösung in den 2. Scheidetrichter gefüllt, zu beiden kommt 1 ml

10%iger Natriumthiosulfatlösung. Zu der Blindprobe fügt man das Volumen Z der Standardzinklösung, das annähernd dieselbe Zinkmenge enthält wie V. Zur Prüflösung werden Z Milliliter Wasser gegeben, dann werden in jeden Scheidetrichter die der Zinkmenge entsprechenden Milliliter der oben angewandten Dithizonlösung (für 20 μg Zink 1 ml Dithizon, für 30 μg Zn 1,5 ml Dithizon usw.) und je 10 ml Chloroform gegeben. Beide Scheidetrichter werden genau 3 min geschüttelt, die Dithizonlösung abgelassen, die wäßrige Phase mit einigen Tropfen Chloroform entfärbt, dann noch einmal wieder genau 3 min mit 0,5 ml Dithizonlösung und 10 ml Chloroform geschüttelt. Sind beim Vergleich die beiden Dithizonlösungen gleich gefärbt, so ist der Zinkgehalt in Milligramm ppm = 200 Z/V. Ist B weniger rot als P, so fügt man zu B x Milliliter der Standardzinklösung bis zur Farbgleichheit, dann ist der Zinkgehalt in Milligramm ppm = 200 (Z+x)/V. Ist P weniger rot als B, so fügt man zu Py Milliliter der Standardzinklösung bis zur Farbgleichheit und findet ppm Z = 200 (Z—y)/V. Bei einer schwer zu veraschenden Substanz oxydiert man 1,25 g der Probe mit 1 ml konz. Schwefelsäure und Salpetersäure und neutralisiert mit Ammoniaklösung (1+9) gegen Bromkresolgrün. Bei Anwesenheit von mehr als 100 μg Kupfer wird das Volumen V der Prüflösung mit einem Überschuß an Dithizon geschüttelt, aus diesem Dithizonextrakt wird mit 2mal 10 ml der 5 n Salzsäure (1+15) das Zink wiederum extrahiert, worauf man wie oben weiter verfährt.

[1] Analyst **82**, 289—292 (1957). Analyt. Lab. Rowntree & Co. Ltd. York (England).— [2] Analyst **82**, 293 (1957). HANNA RITZEL

Vitamine. *Über die Bestimmung von Vitamin A in Margarine* berichtet K. MORGAREIDGE[1] in Fortsetzung seiner früheren Berichte[2] über die Arbeit einer diesbezüglichen Kommission der AOAC. Die ursprüngliche Methode[3], weiter entwickelt durch die Anwendung einer doppelten Kolonne, wird jetzt dahingehend modifiziert, daß das Vitamin A-Band beim Eluieren nur in einer einzigen Fraktion gesammelt wird. Die an einer einzigen Probe im Laboratorium des Verf. gewonnenen Ergebnisse (insgesamt 11 Untersuchungen) haben einen Variationskoeffizienten von 2,1%. Bei den Ergebnissen aus Gemeinschaftsuntersuchungen, an denen sich mehrere Laboratorien beteiligten, wurde ein Variationskoeffizient von 13,1% bei der chromatographischen Methode und ein solcher von 7,5% bei der $SbCl_3$-Methode errechnet. Die Anwendung der doppelten Säule bringt gegenüber der Chromatographie an nur einer Säule eine größere Sicherheit. Die Standardisierung der Methode zur Präparierung des Aluminiumoxyds bietet noch gewisse Schwierigkeiten.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 876—880 (1957). Food Res. Lab., Inc., Long Island City, N. Y. (USA). — [2] MORGAREIDGE, K.: J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 748 (1954); **38**, 688 (1955). — [3] BOLDINGH, J., und J. R. DROST: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **28**, 480 (1951); vgl. auch diese Z. **134**, 286 (1951/52). L. ACKER

D. B. PARRISH[1] berichtet über die Ergebnisse einer Gemeinschaftsuntersuchung *zur Bestimmung von Vitamin A in gemischten Futtermitteln.* Drei Muster, die sich lediglich durch ihren Vitamin A-Gehalt unterschieden, wurden in 21 Laboratorien nach 3 Methoden untersucht: Nach einer Verseifungsmethode[2], nach einer Extraktionsschnellmethode[3], bei der eine Verseifung umgangen wird, und schließlich nach der A.O.A.C.-Methode[4]. Die Methode 2 kam in folgender Modifikation zur Anwendung: 20 g Futtermittel werden in einem Scheidetrichter mit 40 ml der Lösung eines oberflächenaktiven Mittels (12 g Triton X-100 der Fa. Rohm & Haas, sowie 28 g Natriumtripolyphosphat in 800 ml Wasser lösen und auf 1000 ml mit Methanol auffüllen) und 10 ml Methanol geschüttelt. Man fügt dann 60 ml eines

Lösungsmittelgemischs (15 Teile Hexan und 85 Teile Diäthyläther) hinzu und schüttelt 15 min lang durch. Man trennt die organische Phase ab und dampft einen aliquoten Teil, der etwa 40—50 μg Vitamin A enthält, im Vakuum zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 15—20 ml Hexan. Man chromatographiert, wie bei der 3. Methode angegeben. — Die Ergebnisse zeigten, daß die Genauigkeit eine Funktion der Laboratorien ist. Bei 7 Untersuchern lagen die Abweichungen unter 10%, bei 10 zwischen 10 und 20% und bei 4 lagen sie darüber. Die 1. Methode erschien als die beste der drei Verfahren. Methode 3 erwies sich als unzulänglich, wenn dem Futtermittel noch Fett zugesetzt ist, weil dann die Elution zu rasch verläuft. Die Methode 2 gibt zwar noch nicht ganz befriedigende Ergebnisse, jedoch wird vorgeschlagen, sie wegen ihrer raschen Durchführbarkeit weiter zu studieren. — Bei einigen Mustern wurden nach folgender Modifikation von Methode 2 gute Ergebnisse erhalten: 20—40 g Futtermittel werden in einem 300—500 ml-Kolben mit Glasstopfen mit 0,5 g eines oberflächenaktiven Mittels (Tide detergent der Fa. Procter & Gamble) 0,5 g Natriumtripolyphosphat und 50—100 ml 70%igem Methanol bei 60° C 5 min lang behandelt. Man fügt 100—200 ml Hexan zu und schüttelt 10 min lang heftig durch. Nach 5 min Absitzenlassen gießt man 25 ml der überstehenden Lösung in ein Zentrifugenglas von 35—50 ml Inhalt, gibt 2 g aktivierte Magnesia zu, schüttelt durch, dann 2 g aktiviertes Aluminiumoxyd und schüttelt nochmal durch. Nach Zentrifugieren überführt man 10 ml der klaren Lösung in ein colorimetrisches Absorptionsgefäß und bestimmt die Carotinoide bei 440 mμ. Das Lösungsmittel wird in diesem Gefäß abgedampft unter Anlegen von Vakuum, indem man es im Wasserbad von 60—65° C bewegt. Man löst in 1 ml Chloroform und bestimmt das Vitamin A mit Hilfe der Carr-Price-Reaktion bei 620 mμ.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 865—876 (1957). Agric. Exper. Stat. Manhattan, Kan. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 126 (1956). — [3] Gade, E. T., und J. D. Kadlec: J. Agric. Food Chem. **4**, 426 (1956). — [4] Association of Official Agricultural Chemists, Official Methods of Analysis, 8. Aufl., S. 814, Nr. 38.6—38.9 (1955). L. Acker

Über die polarographische Bestimmung von Vitamin B_2 in pharmazeutischen Spezialitäten berichten A. Maquinay und N. Brouhon[1]. Das Verfahren ist zuerst von J. J. Lingane und O. L. Davis[2] ausgearbeitet und dann von S. Fowler und R. C. Kaye[3] auf bestimmte Präparate angewendet worden. Die Verff. haben die Bestimmung von Vitamin B_2 auf Mischungen ausgedehnt, in denen nicht nur andere Faktoren der B-Gruppe vorkommen, sondern auch die Vitamine C, E, D und PP. Die Methode ist an die Einhaltung enger p_H-Bereiche gebunden, wobei der günstigste Bereich um p_H 7 liegt. Für die Einstellung des p_H-Wertes dient ein Phosphatpuffer nach Sörensen, p_H 7,38 (0,1 m an Phosphat in der Endlösung). Die Konzentration an Vitamin B_2 soll zwischen 20 und 50 mg/l liegen. Die noch meßbare Konzentration beträgt 2 mg/l ($5 \cdot 10^{-6}$ m/l). Um die Löslichkeit des Vitamins B_2 zu erhöhen, wird 1 g Natriumsalicylat für 100 ml zugesetzt. Unter diesen Bedingungen ist das Halbstufenpotential für Vitamin B_2 —0,47 V. Die Polarogramme werden zwischen —0,2 und —1,2 V bei 22° C ($\pm$ 0,5° C) und einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 4 sec gemessen. Eine Reihe von Begleitsubstanzen (die genannten Vitamine, Zucker, Stärke, Gelatine, Kieselsäure usw.) stören nicht merklich. Die Ergebnisse der Bestimmung von Vitamin B_2 in einer Reihe von verschieden zusammengesetzten pharmazeutischen Spezialitäten werden mitgeteilt.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S., **12**, 350—359 (1957). Univ. Lüttich (Belgien). — [2] J. biol. Chemistry **137**, 567 (1941). — [3] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 748 (1952); vgl. diese Z. **140**, 49 (1953). L. Acker

In einem Bericht über die Thiaminbestimmung in angereicherten Getreideerzeugnissen und Backwaren von L. H. McRoberts[1] werden die Ergebnisse einer Untersuchung vorgelegt, die sich mit Änderungen der A.O.A.C.-Methode[2] beschäftigt. Man geht bei dieser Methode von 6—12 g luftgetrockneten Materials aus, das etwa 20—40 μg Thiamin enthalten soll. Man hydrolysiert mit Säure, füllt auf und filtriert. Ein aliquoter Teil der geklärten Lösung wird enzymatisch aufgeschlossen, durch Kationenaustausch gereinigt und zu Thiochrom oxydiert, das nach Überführung in Isobutanollösung fluorimetrisch bestimmt wird. Es wird auf Grund eigener Untersuchungen vom Verf. vorgeschlagen, den enzymatischen Aufschluß in der Aufschlämmung (also nicht im filtrierten Anteil) nach der Säurehydrolyse vorzunehmen. Durch diese Maßnahme wird die Klärung der Lösung erleichtert. Weiterhin wird gezeigt, daß es für den Kationenaustausch günstig ist, wenn der p_H-Wert der Lösung auf 4,5 eingestellt wird und wenn man zur Eluierung statt 15 ml 30 ml saure KCl-Lösung anwendet. An Stelle von wasserfreiem Isobutanol läßt sich auch wasserhaltiges Isobutanol verwenden, wodurch die Rückgewinnung erleichtert wird. Zur Vermeidung von Trübungen in Isobutanollösung beim Ausschütteln von Thiochrom muß genügend NaCl oder KCl vor Abtrennung der organischen Phase zugegeben werden. Auch der Einfluß des Lichts auf das Thiochrom wird untersucht, wobei erhebliche Verluste beobachtet werden, wenn die Lösungen dem direkten Tageslicht ausgesetzt worden sind.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 843—853 (1957). Dep. Health, Educat., Welfare, San Francisco, Calif. (USA). — [2] Association of Official Agricultural Chemists, Official Methods of Analysis, 8. Aufl., S. 819, Nr. 38.22 bis 38.28 (1955).

L. Acker

Die Bestimmung der Pantothensäure wurde in einer Gemeinschaftsuntersuchung, über deren Ergebnisse E. W. Toepfer[1] berichtet, an drei verschiedenen Proben (Alfalfamehl, Trockenvollei, Brauereihefe) in 10 Laboratorien durchgeführt. Ein doppeltes Enzymsystem wurde bei der Herstellung der Extrakte benutzt, nämlich Taubenleberextrakt (zweimal mit Dowex behandelt) zusammen mit Darmphosphatase und Schweinenierenextrakt (mit Austauscher behandelt und gefriergetrocknet) ebenfalls zusammen mit Darmphosphatase. Für die mikrobiologische Bestimmung wurde L. plantarum herangezogen. Die Ergebnisse streuten zum Teil sehr stark, so daß vorgeschlagen wurde, die Gemeinschaftsuntersuchungen fortzusetzen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 853—855 (1957). U.S. Dep. Agric., Beltsville, Md. (USA).

L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kohle und Koks haben R. A. Mott und H. C. Wilkinson[1] das Verfahren von Eschka und das Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom von A. Vita[2] modifiziert. Zur Verbesserung des Eschka-Verfahrens nehmen die Verff. den Aufschluß mit 2 Teilen Magnesiumoxyd und 1 Teil wasserfreiem Natriumcarbonat im Muffelofen vor, der eine Maximaltemperatur von 800° C erreicht. Um eine zu rasche Erhitzung der Probe und damit Schwefelverluste zu vermeiden, erhitzen die Verff. die Aufschlußprobe zunächst 6 min lang bei geöffnetem Ofen direkt am Ofeneinschub und schieben die Probe alle 6 min um 4,5 cm weiter in den geöffneten Ofen hinein. Die Gesamtaufschlußzeit beträgt 80—90 min, die Probemenge 1 g, die Aufschluß-Mischungsmenge 4 g, von denen 0,5 g auf den Boden der Kapsel kommen, 2,5 g mit der Probe gemischt werden und 1 g zum Bedecken dieser Mischung dienen. Man nimmt die

veraschte Mischung mit Wasser auf, fügt 17 ml konz. Salzsäure zu, filtriert, wäscht, neutralisiert das 150 ml betragende Filtrat mit Ammoniak, säuert mit 1 ml konz. Salzsäure an, fällt mit 10 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung, filtriert nach 10—30 min, wäscht, glüht 15 min bei 800° C und wägt. — Die *Hochtemperatur-Verbrennung* in der in *Sheffield* ausgearbeiteten Modifikation ist nach Ansicht der Verff. die schnellste und genaueste Methode zur Gesamtschwefelbestimmung in Kohle und Koks. Bei Anwendung von 0,5 g Probe mit einer Aluminiumoxyddecke, einer Höchsttemperatur von 1350° C, einem Sauerstoffstrom von 300 ml/min kommt man mit einem einzelnen engen Absorptionsgefäß mit Fritteneinsatz aus. Man erhält aber auch gute Ergebnisse, wenn man bei 1250° C bis 1350° C Maximaltemperatur verbrennt, die Probe im Verbrennungsgefäß mit 0,5 g Kaolin abdeckt und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 700 ml/min arbeitet und 2 Absorptionsgefäße mit Wasserstoffperoxyd mit Fritteneinsatz der Korngröße 3 verwendet. Die Proben werden stufenweise (in 6 Stufen mit 1 minutigen Abständen) in die heißeste Zone des Verbrennungsofens eingeschoben. Zur Endbestimmung dient eine Doppeltitration nach E. A. Beet und R. Belcher[3], nämlich eine mit Natronlauge für den Gesamtsäuregehalt, die andere nach F. Vieböck[4] für die Chlorkorrektur.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 212—215 (1957). Brit. Coke Res. Assoc., London (Engl.) — [2] Stahl u. Eisen **40**, 933 (1920); vgl. diese Z. **77**, 270 (1929). — [3] Fuel (London) **19**, 42 (1940). — [4] Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 493, 586 (1932); vgl. auch diese Z. **96**, 308 (1934); **140**, 303 (1953) Klaus Brodersen

Einen Apparat zur differentiellen thermischen Analyse von Schmierfetten (Kombinationen aus Alkalisalzen von Fettsäuren und Ölsystemen) beschreiben D. B. Cox und J. F. McGlynn[1]. Als Modellsubstanzgemisch haben die Verff. die Mischung aus Lithiumstearat und n-Hexadecan in dem vollautomatisch arbeitenden Gerät untersucht, dabei ist eine bisher nicht beschriebene mesomorphe Phase zwischen 225° C und 229° C bei Lithiumstearat entdeckt worden. Im Original ist der Apparat, der mit einem Fünffachschreiber ausgerüstet ist, sehr genau beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 960—963 (1957). Socony Mobil Oil Co., Inc., Brooklyn, N. Y. (USA). Klaus Brodersen

Um in Polyäthylenglykol-Fettsäureestern den Gehalt an Monoester, Diester und freiem Polyäthylenglykol zu ermitteln, bestimmt man nach J. D. Malkemus und J. D. Swan[1] die Hydroxyl- und die Verseifungszahl vor und nach dem quantitativen Extrahieren des freien Polyäthylenglykols mit warmer, gesättigter Natriumchloridlösung. — *Ausführung der Extraktion.* 25 g Untersuchungsmaterial und 50 ml bei Zimmertemperatur gesättigte Kochsalzlösung erwärmt man in einem 125 ml-Scheidetrichter durch Einstellen in ein siedendes Wasserbad auf 95—100° C, schüttelt kräftig durch und stellt zur schnelleren Trennung der Schichten in das Wasserbad zurück. Die Salzlösung (untere Schicht) verwirft man und extrahiert die organische Schicht noch zweimal auf dieselbe Weise mit frischer Salzlösung. Um das aufgenommene Wasser zu entfernen, erhitzt man die organische Schicht im siedenden Wasserbad 15 min bei 2 mm Hg in einem Vakuumdestillierapparat und filtriert durch einen Glassintertiegel. — Auf bekannte Weise bestimmt man die Hydroxylzahl durch Acetylierung, z. B. nach C. L. Ogg, W. L. Porter und C. O. Willits[2], und die Esterzahl durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, z. B. nach der Vorschrift von W. W. Scott[3].

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 342—344 (1957). Jefferson Chem. Comp. Inc., Austin, Tex. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 394 (1945). — [3] Standard Methods of Chemical Analysis, Bd. II, S. 2043, New York 1939.

F. Neumann

Für die Bestimmung der gasförmigen Verunreinigungen (Olefine und Paraffine) in Butadien-(1,3) empfehlen J. Janák und J. Novák[1] ein Verfahren, bei welchem zunächst der Hauptbestandteil, das Butadien-(1,3) in Maleinsäureanhydrid absorbiert wird. Die unabsorbiert gebliebenen Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Olefinen C_3 und C_4, daneben aus Paraffinen C_4 und C_5 und aus Spuren höherer Acetylene bestehen, werden auf einer gaschromatographischen Säule mit Dimethylformamid auf aktiviertem Alusil unter Verwendung von CO_2 als Trägergas getrennt und im Azotometer gemessen. An synthetischen Gemischen von Butadien-(1,3) mit *Äthylen, Propan, Propylen, Isobutan, n-Butan, n-Butylen + Isobutylen, Transbutylen, Cisbutylen* wird gezeigt, daß die mittleren absoluten Analysenfehler bei Anwendung von 5—50 ml Probe kleiner sind als ± 0,02 Vol.-%. Die Analysendauer beträgt maximal 30 min. — *Ausführung.* Als Apparatur dient der im Handel befindliche Gaschromatograph[2] (Lieferant Fa. Kavalier, Prag), bei welchem aber zwischen die Meßbürette von 50 ml Inhalt (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) und die Chromatographiersäule das Absorptionsrohr (10 mm ∅, 55 ml Inhalt) geschaltet wird (Abb. im Original). Die Füllung des Absorptionsrohres besteht aus Kieselgur (Korngröße 0,2—0,4 mm), die bei 400—500° C aktiviert und dann mit Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 7:3 innig verrieben wird. Man erhitzt im Wasserbad auf über 60° C, wobei sich das geschmolzene Maleinsäureanhydrid in die Kieselgur einsaugt, so daß das Pulver äußerlich trocken erscheint. Eine Füllung reicht für etwa 500 ml Butadien. Für die chromatographische Trennsäule (7 mm ∅, 110 ml Inhalt) dient Alusil (Korngröße 0,2—0,4 mm, aktiviert bei 350° C) als Träger. 80 g davon werden in eine Lösung von 20 g Dimethylforamid in 100 ml wasserfreiem Äther eingetragen, der Äther wird durch Absaugen zunächst bei Raumtemperatur, dann durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad entfernt; mit dem verbleibenden trockenen Pulver wird das Chromatographierrohr gefüllt. Vor Beginn der Analyse verdrängt man die Luft aus der Apparatur durch Kohlendioxyd; sobald im Azotometer der Blindwert erreicht ist, füllt man in die Meßbürette so viel von der Butadienprobe, daß 1—3 ml Verunreinigungen zugegen sind und drückt das Gas langsam (in 10—15 sec) in die auf 100—110° C erhitzte Absorptionssäule, die geschlossen wird. Nach 30—60 sec öffnet man den Weg für das Trägergas durch die Trennsäule und das Azotometer und führt die Analyse bei 20° C in der üblichen Weise durch, wobei die Mengen der einzelnen Fraktionen durch Ablesen[2] oder automatisch[3] bestimmt werden. Die charakteristischen Elutionsvolumina der einzelnen Kohlenwasserstoffe (das chromatographische Spektrum) sind in einer Tabelle angegeben.

[1] Chem. Listy **51**, 1832—1837 (1957) [Tschechisch]. Lab. f. Gasanal., Akad. Wiss. Brno (Brünn) (ČSR.). — [2] Janák, J.: Chem. Listy **47**, 817 (1953); vgl. diese Z. **142**, 453 (1954). — [3] Janák, J., und K. Tesařík: Chem. Listy **51**, 2048 (1957).

H. Kurtenacker

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium wird von F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und A. Benito-Potous[1] eine Methode zur Korrektur der Interferenzen bei Anwesenheit obiger Elemente nebeneinander ausgearbeitet. Es werden dazu empirische Faktoren ermittelt, durch die der Versuchswert jeweils geteilt werden muß. Verff. untersuchen vor allem Ammoniumacetatextrakte von *Kulturbodenproben* auf die genannten Elemente. Die Proben (5 g) werden mit 100 ml n Ammoniumacetatlösung (p_H 7) 30 min lang verrührt und filtriert. Ein Teil des Filtrats (der erste Anteil wird verworfen) wird mit der gleichen Menge Extraktionsmittel verdünnt. Die genaue graphische und rechnerische Auswertung der Versuche ist an Hand von Tabellen und Zeichnungen erläutert.

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 521—530 (1957). Fac. Cien., Inst. Edafol. CSIC, Madrid (Spanien).

Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung kleinster Mengen Magnesium in der agrikulturchemischen Analyse überprüften K. SCHARRER und K. MENGEL[1] die Hydroxychinolinfällung und entwickelten eine flammenphotometrische Methode. — *Die Hydroxychinolinfällung* verläuft optimal bei einem p_H-Wert von 10,2—10,8. Eisen, Aluminium und Calcium müssen vorher abgetrennt werden. — *Ausführung.* Nach Veraschung von 2 g Pflanzensubstanz (mit etwa 2—10 mg Mg) bei 650° C nimmt man mit ungefähr 0,5 ml konz. Salzsäure auf, verdünnt mit 10—15 ml Wasser, macht mit 2 ml Ammoniaklösung ammoniakalisch (Phenolphthalein als Indicator), säuert mit 2 n Essigsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung an (3—4 ml), puffert mit 2—3 g festem Ammoniumacetat ab, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, filtriert heiß den Aluminium- und Eisenniederschlag ab (Weißbandfilter) und wäscht mit ammoniumacetathaltigem Wasser nach. Im Filtrat (60—100 ml) fällt man das Calcium in der Siedehitze mit 10 ml gesättt. Ammoniumoxalatlösung. Nach Abpufferung mit etwa 3 g festem Natriumtartrat wird das Filtrat auf einen p_H-Wert von 10,0—10,8 mittels 2 n Natronlauge eingestellt (p_H-Meter) und das Magnesium mit Hydroxychinolin in bekannter Weise gefällt und jodometrisch bestimmt. Nach diesem Verfahren ist es möglich, Mengen von 2—10 mg Magnesium in Pflanzensubstanzen mit $\pm 3\%$ Fehler zu bestimmen. — Bei der *flammenphotometrischen Magnesiumbestimmung* erwies sich eine Anzahl von Fremdionen als störend. Die störenden Kationen Natrium, Kalium und Calcium werden als Sulfate in Äthanollösung abgetrennt und Anionen mit Hilfe des Kationenaustauscherharzes Lewatit S 100 entfernt, wobei Magnesium zunächst vom Austauscher festgehalten und dann mit Salzsäure wieder eluiert wird. — *Ausführung.* 0,5—1,0 g Pflanzensubstanz werden mit 10 ml Salpetersäure (D 1,4), 1 ml Überchlorsäure (D 1,54) und 0,5 ml Schwefelsäure (D 1,84) verascht. Nach der Veraschung gibt man 1 ml Wasser und 20 ml 96%iges Äthanol hinzu, wobei Kalium, Natrium und Calcium als Sulfate ausfallen, und filtriert durch ein Rotbandfilter. Vom klaren Filtrat schickt man 10 ml durch die Lewatit S 100-Säule mit einer Geschwindigkeit von 2,5 ml/min. Vorher ist die Säule mit etwa der doppelten Menge an Wasser angefeuchtet und der Trichteraufsatz zur Hälfte mit Wasser gefüllt worden. Zur restlosen Auswaschung der Sulfationen läßt man nach dem Durchgang der Analysenlösung mehrmals wenige Milliliter Wasser durch die Säule laufen. Das vom Austauscherharz festgehaltene Magnesium wird nun mit etwa 20 ml 2,5 n Salzsäure, in welcher sich 1,0 bzw. 0,8 ml konz. Salpetersäure befindet, bei einer Geschwindigkeit von 1 ml/min in einen Meßkolben (25 oder 20 ml) eluiert. Nach Auffüllen der Meßkolben mit 2,5 n Salpetersäure (die man durch die Säule laufen läßt) wird in der Wasserstoffflamme gemessen, um eine genügend große Anregung der Photozelle zu erreichen. Da alle einzelnen Kurven verschiedener Magnesiumkonzentrationen einen geraden Verlauf haben, genügt es, wenn 3 Eichlösungen gemessen werden. Auf diese Weise kann Magnesium in Mengen von 0,25—10,0 mg mit einem Fehler von $\pm 4\%$ bestimmt werden. — Zur Bestimmung des *pflanzenverfügbaren Magnesiums* in Calciumchloridauszügen des Bodens nach P. SCHACHTSCHABEL[2] erwies sich das Flammenphotometer als geeignet,da durch Anschluß eines Multiflexgalvanometers an den Verstärker des Spektralphotometers die Ausschläge der Anzeige so groß wurden, daß 0 bis 8 ppm Magnesium noch über eine Spanne von 100 Skalenteilen gemessen werden konnten. Die Einstellung des Meßbereiches und auch das Messen selbst erfordern eine gewisse Übung. Nach jeder Messung müssen die Galvanometerausschläge durch Standards überprüft werden. — Ein Vergleich der Magnesiumwerte nach der flammenphotometrischen Methode mit der *Titangelbmethode* ergab nur geringe Abweichungen.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 77, 18—36 (1957). Univ. Gießen. — [2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 67, (112), 9 (1954); vgl. diese Z. 150, 45 (1956). W. GRÜTZ

Die colorimetrische Mikrobestimmung des Bors mit Chromotrop 2 B[1] wird von M. Basset und G. Martin[2] etwas abgeändert und für die *Analyse von biologischem Material* verwendet. Die Fehler betragen etwa 5%. — *Ausführung.* Zur *Pflanzenprobe* gibt man 2 ml einer 1%igen Suspension von MgO, erhitzt und glüht schließlich bei 6—700° C. *Bodenextrakte* dampft man unter Zusatz von 1—2 ml der MgO-Suspension ein und glüht dann ebenfalls bei 600—700° C. Zur Veraschung von *Fruchtsäften* tränkt man Filtrierpapier mit der MgO-Suspension, trocknet bei 100° C, schneidet Stücke von 10 mm Breite ab, rollt sie zusammen, bringt im Quarztiegel 1 ml des Fruchtsaftes darauf, verascht und glüht. — Die Rückstände nimmt man mit so viel einer Mischung von 150 ml 6%iger Hydroxylammoniumchloridlösung, 2 ml 99%igem Hydrazinhydrat und 1000 ml Eisessig auf, daß die Konzentration an Bor höchstens 2 μg/ml beträgt, rührt einige Minuten, gibt nach 15—20 min zu 2 ml davon mit etwa 0,5—4 μg Bor 2 ml der Reagenslösung (0,5 g Chromotrop 2 B + 500 ml H_2SO_4 von 66° Bé, mit Eiswasser zum Liter verdünnt) und 7 ml einer Mischung aus Essigsäureanhydrid und Eisessig (1 : 1) und mißt nach 45 min die Extinktion in einer 1 cm-Zelle zwischen 590 und 630 mμ. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Mit den Reagentien und den Filtern wird eine Blindprobe durchgeführt.

[1] Martin, G., und M. Maës: Bull. Soc. Chim. biol. **34**, 1177 (1952); G. Martin: Bull. Soc. Chim. biol. **36**, 719 (1954); vgl. diese Z. **141**, 142 (1954); **147**, 79 (1955). — [2] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 337—341 (1957). Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris (Frankreich). G. Denk

Die Mikrobestimmung von Vanadium in Pflanzenmaterial wird von G.B. Jones[1] polarographisch durchgeführt, wobei noch Vanadiummengen bis zu 0,006 μg gemessen werden können. Alle störenden Metalle werden vorher eliminiert. Eisen, Chrom, Kupfer, Zink werden elektrolytisch an einer Quecksilberkathode abgeschieden, Mangan und Titan werden mit Kupferron bzw. Natriumdiäthyldithiocarbaminat (DDC) unter geeigneten Extraktionsbedingungen abgetrennt. — *Arbeitsweise.* 5 g der getrockneten Probe werden in einem Gemisch aus Salpetersäure, Perchlorsäure und 5 ml konz. Schwefelsäure aufgeschlossen. Man verdünnt mit Wasser auf 50 ml, filtriert oder zentrifugiert und elektrolysiert das Filtrat an der Quecksilberkathode bei einer Spannung von 6 V etwa 30 min. Das Elektrolysat wird zur Oxydation von Vanadin(IV) mit Bromwasser versetzt. Man verkocht das überschüssige Brom, filtriert und extrahiert das Filtrat nach N. H. Furman u. Mitarb.[2] erschöpfend mit 1%iger wäßriger Kupferronlösung unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Die vereinigten Chloroformextrakte (das Mangan verbleibt in der wäßrigen Phase) werden eingedampft, die organische Substanz wird mit konz. Salpetersäure und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure vollständig verascht. Man spült den Rückstand mit 3 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung in einen Scheidetrichter, gibt 2 Tropfen 0,1%ige äthanolische Indicatorlösung (Bromkresolgrün) zu, stellt durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak auf p_H 4,5—5,0 ein, versetzt mit 10 ml 2%iger wäßriger DDC-Lösung und extrahiert 3mal mit je 5 ml Chloroform. Die vereinigten Extrakte (Titan bleibt in der wäßrigen Phase zurück) werden eingedampft und mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure verascht. Die Schwefelsäure wird abgeraucht. Man läßt abkühlen, gibt 2 Tropfen H_2O_2-Lösung hinzu und verdampft erneut zur Trockne. Der Rückstand wird unter Erwärmen in 0,5 ml 6m Salzsäure gelöst. Man kühlt ab, gibt 2,5 ml Elektrolytlösung (9m NH_4OH- 2m NH_4Cl-Lösung) und 0,05 g wasserfreies Natriumsulfit zu und läßt die Lösung noch 10 min stehen. Danach wird unverzüglich zwischen —0,6 und —1,3 V polarographiert. (Bei sehr geringen Vanadinmengen löst man den Rückstand in 0,1 ml 6m Salzsäure, gibt lediglich 0,5 ml der Elektrolytlösung hinzu und polarographiert unter Verwendung von Mikroküvetten.) An Hand von Eichkurven

wird ausgewertet. Alle verwendeten Reagenslösungen müssen in geeigneter Weise gereinigt werden. Die Säuren, das Ammoniak, der Alkohol und das Chloroform werden redestilliert. Die Ammoniumacetatlösung wird mit 8-Hydroxychinolin und Chloroform extrahiert, danach sorgfältig mit Chloroform gewaschen. Das Kupferron wird sublimiert und aus der DDC-Lösung werden Schwermetallverunreinigungen mit Chloroform ausgeschüttelt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 254—258 (1957). Univ. Adelaide (Australien). — [2] Furman, N. H., W. B. Mason und J. S. Pekola: Anal. Chemistry **21**, 1325 (1959); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). K. Machner

Die quantitative polarographische Bestimmung der Ascorbinsäure in Pflanzen haben K. Scharrer und W. Werner[1] studiert. Für die stabilisierende Wirkung werden 2%ige Metaphosphorsäurelösung, 0,5%ige Oxalsäurelösung und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen als gleich gut geeignet befunden. Für die polarographische Bestimmung kommt allerdings nur Oxalsäure als Extraktionsmittel in Betracht. Die Pufferung der Extraktionslösung ist von Wichtigkeit, da nur innerhalb eines eng begrenzten p_H-Bereichs (4—5,5) die Ausbildung einer gut auswertbaren Strom-Spannungskurve möglich ist. Am besten bewährt sich der Acetatpuffer vom p_H-Wert 5,33 (2 m Natriumacetatlösung + 2 m Essigsäure [5 : 1]) sowie ein Citratpuffer vom p_H-Wert 4,55. Das Extrakt-Pufferverhältnis ist 1 : 2 oder 1 : 3. Zur Reduktion der Dehydroascorbinsäure wird in die auf p_H 3,6 abgepufferte Oxalsäurelösung 10 min Schwefelwasserstoff eingeleitet, worauf das Gefäß über Nacht verschlossen bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Im Vergleich zu reinen Ascorbinsäurelösungen zeigen die mit pflanzlichen Extrakten gewonnenen polarographischen Ascorbinsäurestufen weniger steile Anstiege, was auf deren Gehalt an reduzierenden Fremdstoffen und Kolloiden zurückgeführt wird, jedoch soll dadurch die Auswertung der Stufen nicht beeinträchtigt werden. Es wird für verschiedene der in Frage kommenden reduzierenden Stoffe (SH-Verbindungen, $S_2O_3^{2-}$, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+}, Brenzcatechin, Dihydroxymaleinsäure, Pyrogallol, Tannin, reduzierende Zucker) nachgewiesen, daß diese Substanzen, welche die andern Bestimmungsmethoden stören, bei der polarographischen Analyse unter den gewählten Bedingungen praktisch ausgeschaltet sind, solange sie nur in den in der Pflanze anzutreffenden Konzentrationen vorliegen. Die Brauchbarkeit wird überprüft durch Vergleichsanalysen mit einer modifizierten Tillmans-Methode und durch eine colorimetrische Methode nach papierchromatographischer Abtrennung. Die letzte Methode wurde als ein streng spezifisches Verfahren in Anlehnung an die Methode von H. Erbring und P. Patt[2] entwickelt. Man mischt den zu analysierenden Extrakt mit dem Laufmittel [Äthanol-2%ige Oxalsäurelösung (1 : 1)] und chromatographiert mit dem Laufmittel nach dem Rundfilterverfahren. Die Ascorbinsäure erscheint in der äußersten Zone, während die Begleitstoffe zurückbleiben. Um Oxydationsverluste zu vermeiden, wird in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Auf der einen Hälfte des Chromatogramms wird die Ascorbinsäure mit einer Lösung von diazotiertem 3-Nitro-4-aminoanisol bei anschließendem Besprühen mit Natronlauge als blaue Zone sichtbar gemacht. Die entsprechenden Ascorbinsäurezonen der anderen Hälfte werden ausgeschnitten und mit 50 ml 0,5%iger Oxalsäurelösung eluiert. 25 ml werden mit dem Farbreagens umgesetzt, die in alkalischem Medium sich bildende Blaufärbung wird colorimetrisch in Anlehnung an die Methode von M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish[3] ausgewertet. In 25 ml des Eluates können 10—150 μg Ascorbinsäure erfaßt werden.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **77**, 111—128 (1957). Univ. Gießen. — [2] Madaus Jahresber. **7**, 67 (1953). — [3] Analyt. Chemistry **25**, 1486 (1953); vgl. diese Z. **146**, 293 (1955). L. Acker

Zur Stickstoffbestimmung (Ammoniak-, wasserlöslicher und Gesamtstickstoff) in Silage ersetzen B. Juhasz, B. Szegedi und M. Gertner[1] die Destillation des freiwerdenden Ammoniaks durch Mikrodiffusion in einem rotierenden Glase, wobei Ammoniak an Schwefelsäure gebunden und mit Nesslers Reagens colorimetrisch bestimmt wird. Die erhaltenen Werte stimmen genügend genau mit den Werten des Destillationsverfahrens überein. — *Ausführung. Bei der Ammoniakstickstoffbestimmung* werden 3 g frische Silage mit 30 ml bidest. Wasser behandelt und filtriert. Vom Filtrat werden 0,2—0,05 ml entsprechend 10—40 μg Ammoniakstickstoff in das Mikrodiffusionsgefäß (Streptomycin-Flasche) übergeführt. Das Diffusionsgefäß kann mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden, durch dessen Bohrung ein Glasstab mit angerauhtem Ende in das Gefäß ragt. Nach Ergänzung der Flüssigkeitsmenge im Diffusionsgefäß auf 1 ml mit Wasser, gibt man etwa 1 g Kaliumcarbonat hinzu, taucht das angerauhte Ende des Glasstabes in n Schwefelsäure, verschließt das Glas gut, stellt es in einen Rotator und läßt es mit etwa 60—100 Drehungen 30 min rotieren. In dieser Zeit diffundiert das Ammoniak in die Schwefelsäure. Danach wird der Gummistopfen mit Glasstab herausgenommen, das mit Schwefelsäure befeuchtete Ende des Glasstabes mit 10 ml verdünntem Nesslers Reagens abgewaschen und die entstandene Färbung im Pulfrich-Photometer (Filter S 43) bei 1 cm Schichtstärke gegen Nessler-Lösung gemessen. — *Zur Bestimmung des wasserlöslichen Stickstoffs* versetzt man das Filtrat (0,2—0,05 ml) der wie vorstehend vorbereiteten Siloprobe im Verhältnis 1 : 9 mit 3%iger Trichloressigsäure, filtriert und gibt 0,2 ml des Filtrats (10—40 μg NH_3) in das Diffusionsgefäß. Dann versetzt man mit 1 ml Zersetzungsflüssigkeit (6 g $HgSO_4$, 50 g K_2SO_4 und 90 ml Schwefelsäure in 500 ml bidest. Wasser), erhitzt vorsichtig (Kochplatte) bis zum Verdunsten des Wassers, bedeckt mit nicht eingeschliffenem Glasstöpsel und erhöht die Temperatur langsam auf 500°C. Nach 2 Std kühlt man ab, wäscht Stöpsel und Wände mit 1,5 ml Waschflüssigkeit (25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O + 20$ g NaOH in 500 ml bidest. Wasser), fügt 4—5 NaOH-Perlen hinzu, verschließt mit dem Stöpsel des in Schwefelsäure getauchten Glasstabes und läßt 90 min rotieren. Dann verfährt man weiter wie oben beschrieben. — *Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs* wird eine Probe von 0,5 g auf die übliche Weise im Kjeldahl-Kolben aufgeschlossen, wobei man sie mit 4 ml Schwefelsäure, die 3% Sulfosalicylsäure enthält, 2 g K_2SO_4 und etwa 50 mg Selen versetzt. Die Zersetzung ist nach 3—4 Std beendet. Man spült das Ganze in einen 50 ml-Meßkolben, füllt auf, gibt 0,2 ml davon in das Diffusionsgefäß, versetzt mit 1,5 ml Waschflüssigkeit sowie 4—5 NaOH-Perlen und verfährt weiter wie angegeben.

[1] Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **12**, 218—225 (1957). Univ. Budapest-Gödöllö (Ungarn). W. Grütz

Analyse von Waschmitteln. J. R. Tate[1] macht zu der von J. C. Griffith[2] veröffentlichten Arbeit über die quantitative Bestimmung von nichtionischen Seifen ergänzende Angaben. Er empfiehlt die von E. G. Brown und T. J. Hayes[3] angegebene colorimetrische Methode, die unter Verwendung von Ammoniumkobalt(III)-thiocyanat als Farbreagens bei 620 mμ durchgeführt wird und deren Genauigkeit unter 1% liegt. Außerdem wird im gleichen Zusammenhang noch auf die von H. C. Evans[4] sowie D. G. Stevenson[5] beschriebenen photometrischen Verfahren hingewiesen.

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1324. Thomas Hedley & Co. Ltd., Newcastle/Tyne (England). — [2] Chem. and Ind. **1957**, 1041; vgl. diese Z. **161**, 48 (1958). — [3] Analyst **80**, 755 (1955); vgl. diese Z. **153**, 67 (1956). — [4] 1st World Congress on Surface Active Agents **1954**, 202. — [5] Analyst **79**, 504 (1954); vgl. diese Z. **146**, 224 (1955). K. Machner